

**UNIVERSITE, Faculté** : Université de Lille, Faculté des Sciences et Technologies

**Domaine scientifique, Spécialité** : Chimie du solide, Catalyse hétérogène, spectroscopie

**Titre de la thèse** :

**Direction de thèse** : Elise Berrier [elise.berrier@univ-lille.fr](mailto:elise.berrier@univ-lille.fr)

**Co-encadrement** : Sagar Sharma

**Laboratoire(s) de Rattachement** : Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR-CNRS 8181)

**Programme(s) de Rattachement** : **Projet Horizon Europe KNOWSKITE-X**

### SUJET DE THESE

**Contexte** - Dans un électrolyseur, l'énergie électrique est utilisée pour activer une réaction d'oxydoréduction comme, la transformation de l'eau en hydrogène ou la réduction du dioxyde de carbone et produire des molécules d'intérêt :  $H_2$  à partir de l'eau par exemple. Ce sujet s'inscrit ainsi dans la stratégie globale de valorisation de la filière hydrogène. Il répond également à la nécessaire adaptation du maillage énergétique au doublement de la part des sources d'énergie renouvelables, dont la production est bien souvent intermittente. Il s'agit de stocker l'énergie produite lorsque la demande est faible et de la restituer sous forme de carburant zéro carbone ( $H_2$ ) par exemple.

Au cœur de ce dispositif, les électrodes solides ont pour rôle d'activer les molécules de réactifs en phase gaz ou liquide et de transporter les ions vers l'autre côté de la cellule *via* un électrolyte. Les matériaux d'électrode comportent donc une phase active catalytique, tout en présentant des propriétés satisfaisantes de conduction électrique et ionique. L'objectif scientifique de cette thèse est de mieux comprendre l'ensemble des processus en jeu aux électrodes : la diffusion des réactifs à l'interface fluide / solide, l'adsorption et l'activation des espèces réactives en présence de potentiel, la désorption des produits, et le transport des ions oxyde  $O^{2-}$  ou des protons  $H^+$ , selon le dispositif étudié.

A l'heure actuelle, les électrodes d'électrolyseurs à oxyde solide se composent d'oxydes mixtes de lanthane, strontium, fer, cobalt et / ou magnésium pour l'électrode dite « à air » et nickel sur zircon stabilisée pour l'électrode dite « à hydrogène ». Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons particulièrement à des structures perovskites qui hébergent au moins 2 cations : A et B au sein d'une formulation de type  $ABO_3$ . Il est possible d'enrichir cette composition pour aboutir à des formulations plus complexes de type  $(AA'A''...)(BB'B''...)_3O_3$  pouvant intégrer également des dopants X introduits en très faible quantité.

**Descriptif** – Ce travail de thèse repose sur deux hypothèses de travail :

L'ajustement de la composition des perovskites  $(AA'A''...)(BB'B''...)_3O_3$  est la clé pour améliorer les performances mais le nombre des formulations possibles dans un système donné est beaucoup trop élevé pour s'engager dans une démarche systématique. La compréhension fine des phénomènes-clé au bon endroit (surface, sous-surface et / ou volume) et dans des conditions expérimentales pertinentes (température, potentiel électrique, concentration -ou pression partielle- de réactifs) apparaît comme une étape indispensable pour le développement de nouveaux matériaux.

Une approche originale basée sur l'étude en conditions pertinentes (mise en forme, température, atmosphère) de modèles discrets peut apporter des réponses spécifiques avec un gain important de temps. Par exemple, nous envisageons d'étudier spécifiquement la réactivité de surface des phases actives par une approche empruntée au domaine de la catalyse hétérogène, par exemple, la réduction



programmée en température et la détermination d'énergies d'activation. Concernant l'étude des échanges entre surface et sous-surface (notamment l'exploration du phénomène d'ex-solution sous cyclage redox), nous utiliserons une méthodologie validée par notre équipe d'investigation résolue en surface de films modèles polycristallins.

Ce travail de thèse comportera les étapes suivantes :

- Affinement des formulations des matériaux d'électrodes -très certainement sélectionnées dans le système (La,Ce,Ba,Ca)(Zr,Fe,Cu,Y,Pr)O<sub>3</sub>-et des paramètres d'opération de l'électrolyse ciblées au regard de la littérature la plus récente.
- Etude de la réactivité catalytique de surface sur poudres : réactions programmées en température avec H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, craquage (électro)catalytique de l'eau, réduction du CO<sub>2</sub> en présence d'H<sub>2</sub> Réactifs envisagés : H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, NH<sub>3</sub>.
- Investigation par spectroscopies *in situ* et techniques de surface de l'effet du cyclage redox sur des films modèles de surface / sous-surface.
- Evaluation en conditions pertinentes de matériaux d'électrodes les plus prometteurs : cellule d'électrolyseur, réduction électro-catalytique du CO<sub>2</sub>.

L'objectif la préparation et la caractérisation en contexte pertinent d'oxyde mixtes modèles de complexité croissante (modèles discrets) de manière à acquérir des connaissances inédites et déterminantes dans le domaine des électrolyseurs à oxyde solide.

Les attendus de ces objectifs scientifiques reposent sur l'acquisition de nouvelles connaissances sur les relations entre structure, propriété et performance d'un matériau actif et la rationalisation de ces connaissances sur des bases scientifiques.

Selon le profil de la candidate / du candidat, il peut être envisagé de consolider l'étude par une approche de chimie théorique (DFT) ou la découverte de nouvelles formulations à l'aide de l'apprentissage machine.

**Profil de la candidate / du candidat :** Le ou la candidat(e) retenu(e) est titulaire d'un M2 chimie, physique, spectroscopie, chimie-physique ou matériaux et fort(e) d'une expérience en recherche (stage M2) réussie. Le niveau académique et les aspirations scientifiques du ou de la candidat(e) doivent être cohérents avec le sujet, en particulier, son caractère pluridisciplinaire. Il ou elle doit être capable et intéressé(e) par le travail collaboratif dans un contexte international à l'échelle de l'Europe. Aussi, une parfaite maîtrise de l'anglais est indispensable à l'écrit comme à l'oral.

**Date souhaitée de recrutement :** 1er Octobre 2025

**Contact (adresse e-mail) :** [elise.berrier@univ-lille.fr](mailto:elise.berrier@univ-lille.fr)

**Commentaire :** Le poste sur lequel vous candidatez est susceptible d'être situé dans une « zone à régime restrictif » au sens de l'article R. 413-5-1 du code pénal. Si tel est le cas, votre nomination et/ou votre affectation ne pourra intervenir qu'après autorisation d'accès délivrée par le chef d'établissement, conformément aux dispositions de l'article 20-4 du décret n°84-431 du 6 juin 1984.



Funded by the  
European Union



"Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or the European Health and Digital Executive Agency (HADEA). Neither the European Union nor the granting

