



**Projet de thèse :** Comprendre la réactivité électrochimique couplée au proton des oxydes métalliques pour les applications de stockage et de conversion de l'énergie.

**Direction :** Pr. V. Balland; Co-direction : Dr. B. Limoges

**Début :** sept-nov. 2023

**Localisation :** Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, Université Paris Cité, 75013 Paris, France

**Contexte.** Le développement de dispositifs de stockage d'énergie durable à grande échelle pour accompagner l'augmentation des énergies renouvelables intermittentes dans le mix énergétique est à l'origine de la renaissance des batteries aqueuses rechargeables, en particulier celles reposant sur l'insertion réversible de protons dans les matériaux d'électrode.<sup>1</sup> Cependant, le développement de matériaux d'anode appropriés reste un défi et nécessite un compromis entre voltage et l'efficacité coulombique, en raison de la propension de l'hydrogène à évoluer (HER) dans un grand nombre de matériaux. Dans ce contexte, les matériaux à base de TiO<sub>2</sub> sont particulièrement étudiés, car le Ti est un élément abondant et non toxique, le potentiel du couple Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup> est relativement bas et les oxydes de Ti sont stables chimiquement. Récemment, nous avons démontré l'insertion réversible de protons dans des électrodes mésoporeuses de TiO<sub>2</sub> à partir d'électrolytes tamponnés aqueux doux, montrant un stockage de charge réversible en masse jusqu'à 0,5 H<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> par ion Ti.<sup>2,3</sup> Dans ces matériaux, le coefficient de diffusion apparent du proton est d'un ordre de grandeur supérieur à celui de Li<sup>+</sup>, ce qui confirme que H<sup>+</sup> est intrinsèquement un porteur de charge rapide. Cependant, nous avons également mis en évidence une HER compétitive ainsi qu'une autodécharge lente comme réactions secondaires diminuant les performances de l'électrode de TiO<sub>2</sub>, et montré la dépendance de l'HER à la cristallinité du matériau.<sup>3</sup> Ces observations incitent à des recherches approfondies sur la réactivité électrochimique couplée au proton de TiO<sub>2</sub> et sa dépendance à la morphologie/structure du film.

**L'objectif de ce projet de thèse** est d'améliorer notre compréhension de la réactivité électrochimique couplée au proton des oxydes métalliques, en rationalisant la compétition entre l'insertion réversible du proton, l'évolution de l'hydrogène et l'autodécharge. Nous travaillerons sur des électrodes modèles pour étudier la réactivité électrochimique de matériaux électrochromes, tels que TiO<sub>2</sub> et le WO<sub>3</sub>, déposés sous forme de couches minces par une méthodologie rigoureuse couplant la spectroélectrochimie operando UV-vis-proche-IR<sup>4</sup> avec la modélisation multiphysique<sup>3,5</sup> pour déconvoluer et rationaliser la contribution de chaque processus (stockage, HER & autodécharge).

**Profile :** Candidat motivé avec des compétences, à la fois théoriques et pratiques, en électrochimie. Une expérience supplémentaire en caractérisation des matériaux serait appréciée.

Les personnes intéressées doivent poser leur candidature en ligne : <https://adum.fr/candidature/>. De plus amples informations sur la procédure sont disponibles à l'adresse suivante : <https://ed388.sorbonne-universite.fr/actualites/contrats-doctoraux-2023-2024>.

## References

- 1 Y. Xu, X. Wu and X. Ji, *Small Struct.*, **2021**, 2, 2000113.
- 2 Y.-S. Kim, S. Kriegel, K. D. Harris, C. Costentin, B. Limoges and V. Balland, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 10325–10335.
- 3 N. Makivic, J.-Y. Cho, K. D. Harris, J.-M. Tarascon, B. Limoges and V. Balland, *Chem. Mater.*, **2021**, 33, 3436–3448.
- 4 Y. Kim, S. Kriegel, A. Bessmertnykh-Lemeune, K. D. Harris, B. Limoges and V. Balland, *ChemElectroChem*, **2021**, 8, 2640–2648.
- 5 N. Makivić, K. D. Harris, J. Tarascon, B. Limoges and V. Balland, *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 2203122.