

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

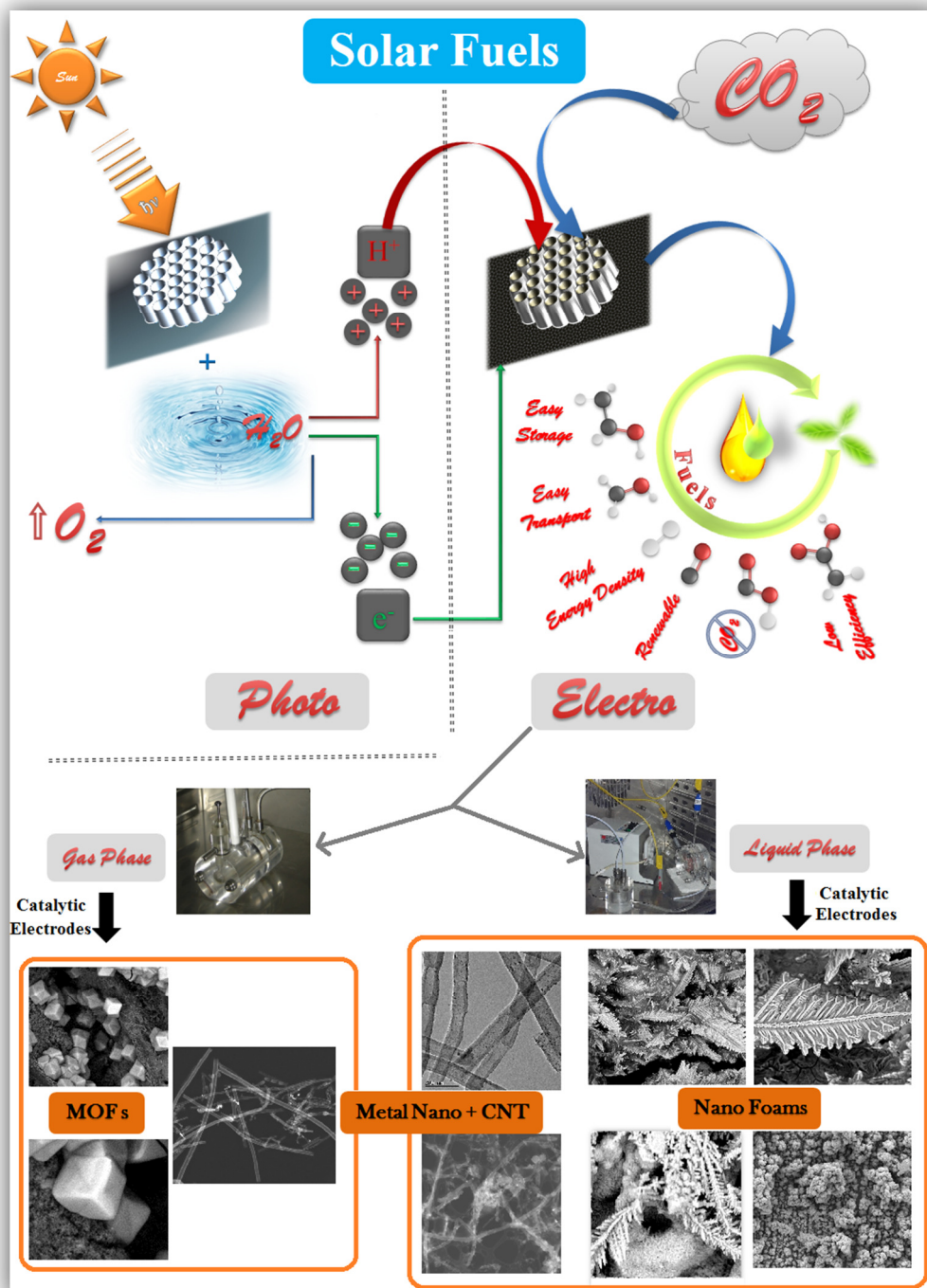
(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **3 avril 2017**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Banhu Chandra MAREPALLY**

Titre de la thèse : « Production de combustibles solaires utilisant le CO_2 »

RÉSUMÉ DE THÈSE :



Compte tenu du récent taux alarmant d'épuisement des réserves de combustibles fossiles et de l'augmentation drastique des niveaux de CO₂ dans l'atmosphère qui a conduit au réchauffement de la planète et à des changements climatiques sévères, l'exploitation de toutes sortes d'énergies renouvelables a été la priorité absolue de la recherche Champs à travers le monde. L'une des nombreuses voies de ce genre est la réduction du CO₂ aux combustibles utilisant des énergies renouvelables, plus communément appelées cellules photosynthétiques artificielles ou feuilles artificielles ou cellules photoélectro-catalytiques (PEC).

L'objectif principal de ce travail était de réaliser des études approfondies sur les différents systèmes de réduction électro-catalytique du CO₂, à savoir les cellules sans électrolyte (phase gazeuse) et les cellules électrolytiques (phase liquide). Dans ce processus, nous avons conçu une nouvelle cellule en phase liquide à échelle de laboratoire sur les lignes similaires de la cellule de phase gazeuse de modèle précédemment modélisée. Des essais expérimentaux sur la réduction du CO₂ ont été réalisés sur différents types de catalyseurs dans les deux cellules afin de comprendre la sélectivité, la productivité et les produits de réaction obtenus. L'obtention de résultats de test dans les deux cellules nous a permis d'effectuer une comparaison décente avec les résultats de réduction électro-catalytique de CO₂ existants dans la littérature.

Des essais expérimentaux ont été réalisés sur différents types de catalyseurs à la fois dans les cellules en phase gazeuse et en phase liquide pour comprendre la sélectivité, la productivité et les produits de réaction obtenus. La phase liquide, en fait, a été le processus le plus étudié dans la littérature, mais certaines questions liées principalement à la solubilité du CO₂ et aux types de produits formés (c'est-à-dire principalement l'acide formique) n'ont jamais été autorisées à franchir le stade de l'échelle du laboratoire. L'objectif général de ce doctorat était de préparer de nouveaux substrats de nanocarbone dopés par des métaux, qui sont très différents par rapport aux couches en vrac métalliques conventionnelles utilisées comme électrocatalyseurs dans la réduction de CO₂, et de les tester en phase gazeuse (pour profiter de ces conditions, Une récupération facile et une qualité améliorée des produits) et en phase liquide (pour une meilleure comparaison avec les conditions typiquement adoptées dans la littérature).

Pour les études sur la réduction électro-catalytique du CO₂ en phase gazeuse, une série d'électrodes (à base de nanoparticules de Cu, Fe, Pt et CuFe déposées sur des nanotubes de carbone ou de noir de carbone puis placées à l'interface entre une membrane Nafion et Une électrode à couche de diffusion de gaz). Les résultats démontrent le type divers de produits formés et leurs productivités. Dans des conditions sans électrolyte, la formation de produits $\geq C_1$ tels que l'éthanol, l'acétone et l'isopropanol a été observée la plus élevée étant pour Fe et suivie de près par Pt. Pour améliorer les productivités de la réduction du CO₂, un ensemble différent d'électrodes a été préparé sur la base de revêtements MOF de type imidazolite de type zéolitique substitué (SIM-1). Les catalyseurs testés étaient Fe-CNT, Pt-CNT et CuFe-CNT basés sur MOF. Il y a eu un changement significatif dans les produits de réaction et aussi, la sélectivité vis-à-vis des produits finaux. Pour le catalyseur à base de Pt modifié, MOF, il y avait une augmentation des produits C et également une sélectivité différente tandis que pour le catalyseur à base de Fe, il y avait une légère diminution des produits C.

En se reportant aux études sur la réduction électro-catalytique du CO₂ dans une cellule en phase liquide, un ensemble similaire d'électrodes a été préparé afin d'obtenir une bonne comparaison des résultats dans les expériences en phase gazeuse. Initialement, des électrodes à base de nanoparticules métalliques (Cu, Fe, Pt, Ru, Co) déposées sur des nanotubes de carbone ou du noir de carbone ont été étudiées pour leur capacité de réduction du CO₂. L'ordre relatif de productivité dans la réduction électrocatalytique de CO₂ dans ces séries d'électrodes a été trouvé différent entre les cellules en phase gazeuse et en phase liquide indiquant les différentes voies de réaction. Pour les conditions de phase liquide, en termes de produits C nets, les électrodes catalytiques à base de Pt sont en tête de la catégorie, suivies de près par Ru et Cu, tandis que Fe a obtenu la position la plus basse. Le mécanisme réactionnel sous-jacent probable a également été fourni.

Afin d'améliorer encore les performances de la réduction du CO₂ dans les conditions de phase liquide, une étude de la nanoparticules métalliques (NPs) dépendant de la taille de la réduction électrocatalytique du CO₂ aux combustibles a été réalisée. Ceci a été réalisé à l'aide d'électrodes à base de nanoparticules métalliques (Ru, Fe, Pt et Cu) chargées sur les nanotubes de carbone (CNT) transférés sur les couches de diffusion gazeuse (GDL). On a synthétisé des nanoparticules de métal de différentes tailles en utilisant différentes techniques de synthèse: (i) l'itinéraire d'imprégnation pour obtenir des NP dans la plage de tailles de 10 à 50 nm; (ii) Approche organométallique pour synthétiser des NPs uniformes et ultrafines dans la plage de tailles de 1-5 nm. Fe ont été synthétisés par une nouvelle voie de synthèse et des conditions pour atteindre des NP de 1 à 3 nm. (iii) Approche de haut en bas de Nanowire pour obtenir des NP métalliques de cuivre ultrafin dans la plage de taille de 2-3,8 nm. La nouveauté de cette voie de synthèse était d'utiliser la force d'attraction intermoléculaire des groupes d'acides carboxyliques présents sur les CNT partiellement oxydés à notre avantage sur les forces de gaufrage plus faibles entre les atomes de cuivre dans les nanofils et toutes les réactions réalisées sous air sans le Utilisation de conditions atmosphériques inertes comme dans le cas de l'approche organométallique.

Les améliorations de la productivité du combustible ont été trouvées être au moins 5 à 30 fois plus élevées pour les NP métalliques de plus petite taille obtenus par voie organo-métallique ou par nanofil, par rapport aux NP métalliques plus grands obtenus par voie d'imprégnation. Les résultats indiquent que les NP métalliques de plus petite taille chargés sur les CNT jouent un rôle prédominant dans la performance catalytique et la sélectivité vis-à-vis de différents produits. En outre, le pourcentage de charge de NP métalliques a été réduit de façon significative de 10% à 1-2% en poids, produisant des carburants plus élevés ou équivalents pour de petites NP en comparaison avec les NP plus grandes. De plus, comme on a observé clairement la productivité en H₂ qui a augmenté de nombreux facteurs pour les NP plus petits sur les plus grandes NP. La réutilisabilité des électrodes de travail et les longs temps de réaction ont également été sondés.

Un ensemble différent d'électrodes à base de nano-mousses sur des feuilles métalliques a également été étudié afin d'obtenir des améliorations beaucoup plus importantes de l'électro-réduction de CO₂ aux carburants. Ces nano-mousses ou dendrites ont été préparées par une technique de dépôt électrochimique. Des études d'optimisation sur le dépôt de ces mousses ont été effectuées initialement pour fixer l'ensemble des conditions de préparation. De plus, une étude d'optimisation de la tension a

été réalisée en utilisant la voltamétrie cyclique et des tests de réduction de CO₂ complets pour fixer une tension optimale pour les réactions. Les électrodes nano-mousses testées incluent (mousses Cu, Fe sur feuille Cu, feuille Fe, feuille Al, feuille Inconel et grille Al). Les améliorations de la productivité du combustible pour diverses mousses se situaient dans la plage de 2 à 10 fois par rapport à la productivité nette de combustible la plus élevée obtenue en utilisant des électrodes catalytiques en carbone dopé par des NP métalliques.

Différentes caractérisations et outils d'analyse ont été utilisés pour analyser les catalyseurs qualitativement et quantitativement qui incluent la microscopie électronique à transmission (TEM), la microscopie électronique à balayage (SEM), la spectroscopie d'absorption atomique (AAS), la diffraction des rayons X (XRD) La spectroscopie électronique (XPS) et Brunauer-Emmett-Teller (BET) et pour déterminer les productivités des combustibles, chromatographie ionique (IC), chromatographie gazeuse-spectromètre de masse (GC-MS), chromatographie gazeuse.

Mots-clés: électro-catalytique; phase gazeuse; Phase liquide; Nano-mousses (NF); Nanoparticules (NP); Nanofils (NW); Voie organo-métallique; Voie d'imprégnation; Nanotubes de carbone (CNT); Cadres métal-organiques (MOF); Couches de diffusion de gaz (GDL); Nafion membrane.