

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences
Spécialité : « *Chimie inorganique* »

Par

« **Hichem ICHOU** »

«**Conception des cellules photoélectrochimiques pour la réduction du CO₂ et l'oxydation des alcools**»

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 23 juillet 2024
Unité de recherche : Laboratoire CEISAM (UMR 6230)

Rapporteurs avant soutenance :

Bruno JOUSSELME Directeur de recherche, CEA Saclay
Marie-Noëlle COLLOMB Directeur de recherche, Université Grenoble Alpes

Composition du Jury :

Président : (*à préciser après la soutenance*)
Dir. de thèse : Fabrice ODOBEL Directeur de recherche CNRS, CEISAM Université de Nantes
Co-encadrant de thèse : Stéphane DIRING Chargé de recherche CNRS, CEISAM Université de Nantes

Invités :

Mohammed BOUJTITA Maître de conférences, Université de Nantes
Christelle GAUTIER Chargé de recherche CNRS, Moltech Anjou, Université d'Angers

Titre : Conception de cellules photoélectrochimiques pour la réduction du CO₂ et l'oxydation des alcools

Mots clés : photosynthèse artificielle, PEC, CIGS, CO₂, a-Si :H

Résumé : Le sujet de cette thèse s'inscrit dans le domaine de la photosynthèse artificielle et se concentre sur le développement d'une cellule photoélectrochimique tandem (PEC) pour la réduction simultanée du CO₂ et l'oxydation des alcools. Un semi-conducteur basé sur un alliage de cuivre, gallium, indium et sulfure (CIGS) a été utilisé comme photocathode, tandis qu'un silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) compose la photoanode.

Initialement, des porphyrines de fer (FeP) avec des substituants triméthylammonium (TMA) ortho-phényl et pentafluorophényl ont été synthétisées comme catalyseurs homogènes pour la réduction du CO₂, présentant un faible surpotentiel (310 mV). Le TEMPO fonctionnalisé avec un groupe d'ancrage triéthoxysilyl (TEMPO Silane), a été polymérisé autour de nanotubes de carbone multi-parois (CNT) *via* un processus sol-gel pour le catalyseur d'oxydation de l'alcool.

Le catalyseur cobalt quaterpyridine (Co-qPyH), a été immobilisé sur la photocathode CIGS. Cette dernière présente un TOF remarquable de 23 s⁻¹ et une sélectivité de 90% pour la production de CO, la classant comme le dispositif le plus efficace à ce jour. La photoanode a-Si:H/NiAlNi/CNT TEMPO Silane a affiché une excellente efficacité (TOF: 19 s⁻¹, sélectivité : 100%) pour l'oxydation du 4-méthoxybenzylalcool en aldéhyde en milieu tampon sous lumière solaire au potentiel de -0.2 V vs. SCE.

En résumé, la conception d'une PEC tandem pour la réduction du CO₂ et l'oxydation concomitante de l'alcool dans l'eau sans potentiel externe devient envisageable avec ces matériaux grâce à la compatibilité des potentiels de fonctionnement des deux photoélectrodes. Des résultats préliminaires prometteurs ont été obtenus dans ce sens.

Title : Development of Photoelectrochemical Cells for CO₂ Reduction and Alcohol Oxidation

Keywords : artificial photosynthesis, PEC, CIGS, CO₂, a-Si :H

Abstract : The topic of this thesis enters in the field of artificial photosynthesis, and focuses on the development of a tandem photoelectrochemical cell (PEC) for simultaneous reduction of CO₂ and oxidation of alcohol. A Copper indium gallium sulfide (CIGS) semiconductor was used as photocathode, while a hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) composed the photoanode.

Initially, iron porphyrins (FeP) with trimethyl ammonium (TMA) ortho-phenyl and pentafluorophenyl substituents were synthesized as homogenous CO₂ reduction catalysts, showing low overpotential (310 mV). TEMPO functionalized, with triethoxysilyl anchoring group (TEMPO Silane), was polymerized around multiwalled carbon nanotubes (CNT) *via* a sol-gel process for alcohol oxidation catalyst.

Cobalt quaterpyridine (Co-qPyH) catalyst, immobilized on CIGS photocathode, achieved a remarkable turnover frequency (TOF) of 23 s⁻¹ and a selectivity of 90% for CO production, marking it as the most efficient PEC reported to date. The a-Si:H/NiAlNi/CNT TEMPO Silane photoanode displayed high efficiency (TOF: 19 s⁻¹, selectivity: 100%), for 4-methoxybenzylalcohol oxidation to the corresponding aldehyde in buffer under sunlight at -0.2 V vs. SCE external applied potential.

Overall, a tandem PEC for dual CO₂ reduction and alcohol oxidation in water without external potential becomes feasible with these materials thanks to the compatible operating potentials of both photoelectrodes with promising preliminary results.