IRAMIS : Institut Rayonnement Matlère de Saclay

Saclay

SPEC/LNO

Optimisation des photoanodes nanostructurés d'hématite par dopage Ti pour la production d'hydrogène par photoelectrolyse de l'eau

Spécialité Physique de la matière condensée

Niveau d'étude Bac+5

Formation Master 2

Unité d'accueil SPEC/LNO

Candidature avant le 30/04/2019

Durée 6 mois

Poursuite possible en thèse oui

Contact STANESCU Dana
+33 1 69 08 75 48
dana.stanescu@cea.fr

Autre lien
https://www.synchrotron-soleil.fr/en/beamlines/HERMES

Résumé

Caractérisation de l'efficacité de production d'hydrogène pour différents niveaux de dopage Ti de photoanodes d'hématite obtenues par croissance chimique en phase aqueuse. Corrélation avec les propriétés chimiques / structurelles / électroniques locales des matériaux.

Sujet détaillé

Stage M2 (Synchrotron SOLEIL / SPEC)
Responsable SOLEIL: Stefan Stanescu (stefan.stanescu@synchrotron-soleil.fr)
Responsable CEA: Dana Stanescu (dana.stanescu@cea.fr)

Les sources d'énergie renouvelables, ne représentent aujourd'hui que 20% de la consommation énergétique mondiale. Celles permettant de réduire les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, peuvent apporter une réponse fiable à la demande d'énergie. Ainsi l'hydrogène semble être un vecteur énergétique efficace et durable puisque son énergie spécifique est d'environ 120 MJ / Kg, plus élevée que celle des hydrocarbures (46 MJ / Kg) ou des batteries lithium-air (8 MJ / Kg). Mais de nos jours, plus de 95% de la production totale d'hydrogène (environ 50 millions de tonnes par an) dépend de l'industrie des combustibles fossiles, principalement le reformage du méthane à la vapeur, avec par conséquent un très fort impact carbone. L'hydrogène peut également être produit par électrolyse de l'eau. Un apport d'énergie important est toutefois nécessaire pour produire une différence de potentiel pour initier la réaction d'oxydoréduction (1,23 V). Une nouvelle idée, inspirée par la photosynthèse, est la photoélectrolyse de l'eau, où la lumière solaire est utilisée pour réduire le biais de tension nécessaire pour séparer l'hydrogène de la molécule d'eau [1]. En général une cellule photoélectrochimique est constituée d'une photoanode semi-conductrice de type n associée à une cathode métallique classique. Le paramètre macroscopique qui confirme que la production d'hydrogène est le photocourant généré

Nous étudions actuellement des photoanodes d'hématite pures obtenues par une méthode simple et versatile, à savoir l'ACG : Aqueous Chemical Growth [2]. Plusieurs paramètres de croissance comme le pH de la solution, la température, et le temps de croissance, permettent d'ajuster les propriétés de ces photoanodes. Une étude précédente sur des films épitaxiaux modèles, nous a permis de démontrer une augmentation 10 fois de l'efficacité photoélectrochimique lors du dopage titane (Ti) de l'hématite [3]. Nous proposons ici de caractériser l'efficacité de production d'hydrogène pour différents niveaux de dopage Ti des photoanodes d'hématite obtenues par ACG, en corrélation avec les propriétés chimiques / structurelles / électroniques micro- and macroscopiques des matériaux.
Le stagiaire aura plusieurs missions : a) élaboration d'un protocole assurant une élaboration reproductible des échantillons dopés Ti avec un contrôle précis du niveau de dopage; b) la caractérisation de l'efficacité de production d'hydrogène par des mesures de photocourant; c) la caractérisation des propriétés chimiques / structurelles / électroniques à l'aide d'outils de microscopie de pointe; d) mise en évidence et modélisation des corrélations entre la conduction macroscopique et les propriétés physico-chimiques à l'échelle micro- et nano- scopique. Des techniques d'analyse spécifiques de laboratoire (mesures de photocourant, MEB - microscopie électronique à balayage, XRD - Diffraction des rayons X, XPS - Spectroscopie de photoémission par rayons X) et synchrotron (STXM - microscopie de rayons X à balayage en transmission, XPEEM - microscopie électronique à photoémission, XAS – spectroscopie d'absorption de rayons X) seront utilisées pour réaliser cette étude.
Le stage se déroulera sur la ligne HERMES [4] du Synchrotron SOLEIL, dédiée à la microscopie à rayons X (STXM et XPEEM). Les dépôts de photoanodes et les mesures de photocourant seront réalisés au laboratoire SPEC du CEA-Saclay.

[1] A. Fujishima and K. Honda, Nature, 1972, 238, 37 (1972), 10.1038/238037a0
[2] L. Vayssieres, Int. J. Nanotechnol. 2004, 1, 10.1504/IJNT.2004.003728, L. Vayssieres, Appl. Phys. A 89, 1–8 (2007), 10.1007/s00339-007-4039-0,
[3] M. Rioult, H. Magnan, D. Stanescu, A. Barbier, J.Phys.Chem.C, 2014, 118 (6), pp 3007–3014, 10.1021/jp500290j
[4] R. Belkhou, S. Stanescu, S. Swaraj, A. Besson, M. Ledoux, M. Hajlaoui, D. Dalle, J. Synchrotron Radiat., 2015, 22 (4): 968-979, 10.1107/S1600577515007778

Mots clés

Photoelectrolyse de l'eau; techniques synchrotron ; microscopie de rayons X

Compétences

techniques synchrotron: - STXM - Scanning Transmission X-ray Microscopy - XAS - X-ray Absorption Spectroscopy techniques de laboratoire: SEM - Scanning Electron Microscopy, XRD - X-ray Diffraction XPS - X-ray Photoemission Spectroscopy ACG - Aqueous Chemical Growth mesures de photocourant

Logiciels

python, logiciel traitement images STXM

Nanostructured hematite photoanodes optimisation by Ti doping for hydrogen production by solar water splitting

Summary

Correlative study between the macroscopic hydrogen production efficiency for different Ti doping levels of hematite photoanodes obtained by aqueous chemical growth and the local chemical/structural/electronic properties of the photoanodes.

Full description

M2 internship (Synchrotron SOLEIL / SPEC)
Responsible SOLEIL: Stefan Stanescu (stefan.stanescu@synchrotron-soleil.fr)
Responsible CEA: Dana Stanescu (dana.stanescu@cea.fr)

Renewable energy sources, only 20% of the present mankind's global energy consumption, will constitute a reliable answer to the energy demand if they reduce carbon dioxide emissions into the atmosphere. Hydrogen appears to be an efficient and sustainable energy carrier since its specific energy is around 120 MJ/Kg, higher than in hydrocarbons (46 MJ/Kg) or lithium air batteries (8 MJ/Kg). Nowadays, more than 95% of total hydrogen production (ca. 50 millions of tonnes per year) depends on the fossil fuels industry, mainly steam methane reforming. Therefore, the carbon impact is huge. Hydrogen can also be produced by water electrolysis. A significant energy input is however necessary to produce the voltage bias necessary to initiate redox reaction (1.23 V). A novel idea, inspired by photosynthesis, is water photoelectrolysis, where sunlight is used to reduce the voltage bias necessary to split hydrogen from water molecule [1]. In most cases, a photo electrochemical cell consists of an n-type semiconductor photoanode associated with a conventional metal cathode, the macroscopic parameter that confirms hydrogen production being the generated photocurrent.
We are currently studying pure and doped hematite photoanodes obtained using a simple and versatile method, namely the ACG: Aqueous Chemical Growth [2]. Several growth parameters like the solution pH, temperature, time allow tuning the properties of these photoanodes. In a previous study on model epitaxial films, it was demonstrated a 10 times increase in the photo-electrochemical efficiency upon hematite doping with Ti [3]. We propose here to characterize and correlate the macroscopic hydrogen production efficiency for different Ti doping levels of hematite photoanodes obtained by ACG with the local chemical/structural/electronic properties of the materials.
The intern will have several missions: a) elaboration of a protocol insuring reproducible elaboration of Ti-doped samples with precise control of the doping level; b) characterization of the hydrogen production efficiency by photocurrent measurements; c) characterization of chemical/structural/electronic properties using state of the art microscopy tools; d) evidence and model correlations between macroscopic conduction to local properties. Combined laboratory (photocurrent, SEM - Scanning Electron Microscopy, XRD - X-ray Diffraction, XPS - X-ray Photoemission Spectroscopy) and synchrotron (STXM - Scanning Transmission X-ray Microscopy, XPEEM - X-ray PhotoEmission Electron Microscopy, XAS - X-ray Absorption Spectroscopy) techniques will be used to realize this study.
The internship will take place on HERMES beamline [4] from Synchrotron SOLEIL, dedicated to X-ray microscopy (STXM and XPEEM). Photoanodes deposition and photocurrent measurements will be realized at SPEC laboratory from CEA-Saclay.

[1] A. Fujishima and K. Honda, Nature, 1972, 238, 37 (1972), 10.1038/238037a0
[2] L. Vayssieres, Int. J. Nanotechnol. 2004, 1, 10.1504/IJNT.2004.003728, L. Vayssieres, Appl. Phys. A 89, 1–8 (2007), 10.1007/s00339-007-4039-0,
[3] M. Rioult, H. Magnan, D. Stanescu, A. Barbier, J.Phys.Chem.C, 2014, 118 (6), pp 3007–3014, 10.1021/jp500290j
[4] R. Belkhou, S. Stanescu, S. Swaraj, A. Besson, M. Ledoux, M. Hajlaoui, D. Dalle, J. Synchrotron Radiat., 2015, 22 (4): 968-979, 10.1107/S1600577515007778

Keywords

solar water splitting, X-ray synchrotron techniques, X-ray microscopy

Skills

synchrotron techniques: - STXM - Scanning Transmission X-ray Microscopy - XAS - X-ray Absorption Spectroscopy laboratory techniques: SEM - Scanning Electron Microscopy, XRD - X-ray Diffraction XPS - X-ray Photoemission Spectroscopy ACG - Aqueous Chemical Growth photocurrent measurements

Softwares

python, logiciel traitement images STXM