IRAMIS : Institut Rayonnement Matlère de Saclay

Saclay

SPEC/LNO

Nanostructuration d'électrodes de graphite décorées par des nanofils d'hématite pour la fabrication de microcellules liquides pour la photoélectrolyse de l’eau

Spécialité Physique des matériaux

Niveau d'étude Bac+5

Formation Master 2

Unité d'accueil SPEC/LNO

Candidature avant le 11/04/2020

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/fr/lignes-de-lumiere/hermes

Résumé

Des cellules électrochimiques de taille micronique à trois électrodes sont nécessaires pour réaliser la caractérisation operando des photoélectrodes pendant la photoélectrolyse de l’eau. Pour cela, nous proposons un stage sur le développement d’électrodes nanostructurées en graphite décorées par des nanofils d'hématite déposées par voie chimique.

Sujet détaillé

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). 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 l’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. Une nouvelle idée, inspirée par la photosynthèse, est la photoélectrolyse de l'eau, où la lumière solaire est utilisée pour réduire l’apport externe d’énergie électrique nécessaire pour la dissociation de l’eau [1].
En général, une cellule photoélectrochimique est constituée d’une photoanode semiconductrice de type n (l’électrode de travail) associée à une cathode métallique (la contre électrode) et une électrode de référence. Le paramètre macroscopique qui confirme la production d'hydrogène est le photocourant [2]. Pour ce stage, nous proposons de

développer des électrodes de travail de taille micrométrique sur du SiN, sous forme de nanostructures de graphite décorés par des nanofils d'hématites. L'optimisation du procédé de fabrication d'électrodes de travail de taille micronique fait partie d'une étude plus vaste portant sur la fabrication de cellules photoélectrochimiques de taille micronique définies entre deux membranes collées de SiN, pour la microscopie de rayons X. Ces cellules permettront de réaliser des études operando (c'est-à-dire pendant la réaction électrochimique et en présence de la lumière) à l'aide du microscope STXM (microscope en transmission des rayons X) de la ligne de lumière HERMES au Synchrotron SOLEIL [3]. Les électrodes de graphite seront obtenues par pyrolyse des films de résine photosensible (PPF) et par évaporation, en comparant leurs propriétés physico-chimiques afin de définir la meilleure approche. Des paramètres tels que la température et la durée de la pyrolyse, l'épaisseur de la résine photosensible ou les paramètres de l'étalement de la résine seront modifiés afin d'optimiser l'adhérence du graphite à la couche de SiN et sa conductivité électrique. Les nanofils d'hématite seront déposées en utilisant une méthode simple et polyvalente, la croissance par voie chimique (ACG) [4]. Les paramètres permettant une croissance optimale des nanofils d'hématite sont déjà connus grâce à des études précédentes.
Le stagiaire aura plusieurs missions: a) l'élaboration d'un protocole assurant un processus reproductible de fabrication d'électrodes en graphite de taille micronique décorées par de nanofils d'hématite, sur des couches de SiN et des membranes en SiN; b) la caractérisation de l'efficacité de ces électrodes pendant la photoélectrolyse par des mesures du photocourant; c) les mesures avec le STXM des photoanodes déposées sur des membranes en SiN et la caractérisation des propriétés chimiques / structurelles / électroniques de nanofils d'hématite décorant les électrodes de graphite. Des techniques combinées de laboratoire (lithographie, croissance par voie chimique, mesures du photocourant, SEM - microscopie électronique à balayage) et synchrotron (STXM et XPEEM – spectro-microscopie à rayons X des photoélectrons) seront utilisées dans cette étude.

resp. SPEC: Dana Stanescu (dana.stanescu@cea.fr)
resp. SOLEIL: Stefan Stanescu (stefan.stanescu@synchrotron-soleil.fr)

[1] A. Fujishima and K. Honda, Nature, 1972, 238, 37, 10.1038/238037a0
[2] M. Rioult, H. Magnan, D. Stanescu, A. Barbier, J.Phys.Chem.C, 2014, 118 (6), pp. 3007−3014, 10.1021/jp500290j
[3] 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
[4] L. Vayssieres, Int. J. Nanotechnol. 2004, 1, 10.1504/IJNT.2004.003728; L. Vayssieres, Appl. Phys. A, 2007, 89, 1–8, 10.1007/s00339-007-4039-0

Mots clés

électrochimie; instrumentation;

Compétences

Lithographie, croissance par voie chimique, mesures du photocourant, SEM, STXM, XPEEM

Logiciels

Office, Origin, Python, LabView

Graphite electrodes patterning decorated with hematite nanorods for solar water splitting liquid microcell fabrication

Summary

Liquid three-electrodes micron-sized electrochemical cells are required to realize operando microscopy studies of photoelectrodes during the solar water splitting reactions. For that purpose, we propose an internship on the development of patterned graphite electrodes decorated with hematite nanorods deposited by aqueous chemical growth.

Full description

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 the water photoelectrolysis (or solar water splitting) where sunlight is used to reduce the voltage bias necessary to split hydrogen from water molecule [1].
In most cases, a photoelectrochemical cell consists of an n-type semiconductor photoanode (the working electrode) associated with a conventional metal cathode (the counter electrode) and a reference electrode, the macroscopic parameter that confirms hydrogen production being the generated photocurrent [2]. For this internship, we propose to develop patterned micron-sized working electrodes on SiN, as nanostructured graphite films decorated with hematite nanorods. The optimization of micron-sized working electrodes fabrication process belongs to long-time study, the fabrication of micron-sized photoelectrochemical cells defined between two sealed SiN membranes, for X-rays microscopy. These cells will allow to realize operando microscopy studies (i.e. in the presence of an electrochemical reaction and light) using the STXM (Scanning Transmission X-rays Microscope) at HERMES beamline at the SOLEIL Synchrotron [3]. The graphite electrodes will be obtained by pyrolysed photoresist films (PPF) and evaporation, comparing their physico-chemical properties in order to define the best approach. Parameters like pyrolysis temperature and time, photoresist thickness or spin-coating parameters will be varied in order to optimize graphite adherence to the SiN layer and its electrical conductivity. Hematite nanorods will be deposited by using a simple and versatile method, the Aqueous Chemical Growth (ACG) [4] the parameters for an optimum growth of the hematite nanorods are already known from precedent studies.
The intern will have several missions: a) the elaboration of a protocol insuring reproducible elaboration of patterned graphite electrodes decorated with hematite nanorods on SiN layers and SiN membranes; b) the characterization of the efficiency of these electrodes during the photoelectrolysis by photocurrent measurements; c) the measurements of the photoanodes deposited on SiN membranes with the STXM and the characterization of the chemical/structural/electronic properties of hematite nanorods decorating the graphite electrodes. Combined laboratory (lithography, chemical growth, photocurrent measurements, SEM - Scanning Electron Microscopy) and synchrotron soft X-rays microscopies (STXM - Scanning Transmission X-ray Microscopy and XPEEM - X-ray PhotoEmission Electron Microscopy) techniques will be used to realize this study.

resp. SPEC: Dana Stanescu (dana.stanescu@cea.fr)
resp. SOLEIL: Stefan Stanescu (stefan.stanescu@synchrotron-soleil.fr)

[1] A. Fujishima and K. Honda, Nature, 1972, 238, 37, 10.1038/238037a0
[2] M. Rioult, H. Magnan, D. Stanescu, A. Barbier, J.Phys.Chem.C, 2014, 118 (6), pp. 3007−3014, 10.1021/jp500290j
[3] 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
[4] L. Vayssieres, Int. J. Nanotechnol. 2004, 1, 10.1504/IJNT.2004.003728; L. Vayssieres, Appl. Phys. A, 2007, 89, 1–8, 10.1007/s00339-007-4039-0

Keywords

electrochemistry; instrumentation

Skills

Lithography, chemical growth, photocurrent measurements, SEM, STXM, XPEEM

Softwares

Office, Origin, Python, LabView