

Spécialité : CHIMIE / Électrochimie

[Laboratoire : /SPEC/LNO](#)

Caractérisation des photoanodes à base d'hématite par microscopie électrochimique à balayage pour l'oxydation de l'eau

Responsable de stage : STANESCU Dana

dana.stanescu@cea.fr

Tel : +33 1 69 08 75 48

Stage pouvant se prolonger en thèse : Oui

Durée du stage : 6 mois

Résumé:

Le sujet de stage s'inscrit dans le cadre de la thématique: production d'hydrogène par photoélectrolyse de l'eau. Plus particulièrement, nous nous intéressons à l'optimisation des photoanodes à base d'oxyde de fer pour augmenter l'efficacité de la réaction de photoélectrolyse. L'objectif du stage est d'utiliser la microscopie électrochimique à balayage (SECM) pour mesurer et caractériser l'activité électrochimique vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) au niveau local des photoanodes à base d'hématite.

Sujet :

Responsable SPEC : Dana Stanescu

Responsable ICMMO : Loïc Assaud (loic.assaud@universite-paris-saclay.fr)

Ce stage M2 est proposé dans le cadre d'un appel à projets proposé par l'Institut de l'Énergie Soutenable, les projets acceptés pour financement seront connus le 05.12.2022. Il est préférable d'envoyer vos candidatures avant le 10.11.2022.

L'objectif du stage est de mesurer et caractériser l'activité électrochimique vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) au niveau local des photoanodes nanostructurées à base d'hématite (α -Fe₂O₃) activées catalytiquement par des structures oxyhydroxydes (M-OOH où M = Fe, Co ou Ni) utilisant la microscopie électrochimique à balayage (SECM). Les résultats d'imagerie électrochimique seront corrélés avec les valeurs du photo-courant macroscopique obtenu par la photo-électrolyse de l'eau. Des mesures complémentaires par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) permettront de caractériser et de modéliser l'interface photo-anode / électrolyte.

Pendant son stage, l'étudiant réalisera la croissance des photoanodes par voie chimique en solution aqueuse au laboratoire SPEC. Ce type de croissance nous permettra d'obtenir une morphologie très particulière des photoanodes: tapis des nano-bâtonnets à base d'hématite perpendiculaires au substrat. Il utilisera le banc de mesure spécialement dédié pour faire des mesures photoélectrochimiques (photocourant et EIS) au laboratoire SPEC. Les mesures de microscopie électrochimique seront réalisées en utilisant le PF-SECM (Peak Force Scanning ElectroChemical Microscope) à l'ICMMO. Cette étude nous permettra de corréliser les aspects locaux (morphologie des nano-bâtonnets, électrochimie locale) avec ceux macroscopiques (photocourant, caractérisation de l'interface par spectroscopie

d'impédance : flat band, concentration des porteurs, états de surface, etc.). Des caractérisations physico-chimiques complémentaires (MEB, DRX, XPS) sont également envisagées.

Références :

1. Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q., Santori, E. A. & Lewis, N. S. Chem. Rev. 110, 6446-6473 (2010).
2. Fujishima, A. & Honda, K. Nature 238, 37-38 (1972).
3. Van De Krol, R. & Gratzel, M. International Journal of Renewable Energy Research vol. 2 (Springer, 2012).
4. Vayssieres, L. Int. J. Nanotechnol. 1, 1-41 (2004).
5. Stanescu, D., Piriyeu, M., Villard, V., Mocuta, C., Besson, A., Ihiwakrim, D., Ersen, O., Leroy, J., Chiuzaian, S. G., Hitchcock, A. P. & Stanescu, S. J. Mater. Chem. A 8, 20513-20530 (2020).

Techniques utilisées: AFM, SECM, MEB, DRX, XPS, photoélectrochimie, croissance par voie chimique

Qualités et compétences requises du candidat: Étudiant M2, connaissances d'électrochimie, (photo-) catalyse, physique des semiconducteurs. Pour le traitement des données et la rédaction du rapport de stage : office, python.

Characterization of hematite-based photoanodes during water oxidation by scanning electrochemical microscopy

Abstract:

The topic of this internship is part of the theme: hydrogen production by solar water splitting. In particular, we are interested in optimizing iron oxide-based photoanodes to increase the efficiency of the photoelectrolysis reaction. The aim is to use scanning electrochemical microscopy (SECM) to measure and characterize electrochemical activity relative to the oxygen evolution reaction (OER) at the local level of nanostructured hematite-based photoanodes.

Subject :

The aim of this internship is to measure and characterize electrochemical activity relative to the oxygen evolution reaction (OER) at the local level of nanostructured photoanodes based on hematite (Ti:Fe₂O₃) catalytically activated by oxyhydroxide structures (M-OOH where M = Fe, Co or Ni) using the scanning electrochemical microscopy (SECM). The images obtained with the SECM will be correlated with the macroscopic photocurrent obtained during a photoelectrolysis experiment. Additional measurements will be realized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in order to characterize and model the photoanode/electrolyte interface.

During the internship, the student will carry out the aqueous chemical growth of photoanodes at the SPEC laboratory. This type of growth will allow us to obtain a very particular morphology of photoanodes, carpet-like morphology where the nanorods are perpendicular to the substrate. The student will use the solar water splitting dedicated setup at the SPEC laboratory to make photoelectrochemical measurements (photocurrent and EIS). Electrochemical microscopy measurements will be performed using the PF-SECM (Peak Force Scanning ElectroChemical Microscope) at ICMMO laboratory. This study will allow us to correlate the local aspects (nanorods morphology, local electrochemistry) with the macroscopic ones (photocurrent, interface characterization of the by EIS: flat band potential, carriers' concentration, surface states, etc.). Complementary physico-chemical characterizations (MEB, DRX, XPS) are also envisaged.

References:

1. Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q., Santori, E. A. & Lewis, N. S. Chem. Rev. 110, 6446-6473 (2010).
2. Fujishima, A. & Honda, K. Nature 238, 37-38 (1972).
3. Van De Krol, R. & Gratzel, M. International Journal of Renewable Energy Research vol. 2 (Springer, 2012).

4. Vayssieres, L. *Int. J. Nanotechnol.* 1, 1741 (2004).

5. Stanescu, D., Piriyeu, M., Villard, V., Mocuta, C., Besson, A., Ihiwakrim, D., Ersen, O., Leroy, J., Chiuzbaian, S. G., Hitchcock, A. P. & Stanescu, S. J. *Mater. Chem. A* 8, 20513?20530 (2020).

Techniques: AFM, SECM, MEB, DRX, XPS, EIS, (photo-) voltammetry, aqueous chemical growth

Qualities and skills required for the candidate: M2 student, knowledge of electrochemistry, (photo-) catalysis, physics of semiconductors. For data processing and redaction of the internship report: office, python.
