

Spécialité : CHIMIE / Chimie des matériaux

[Laboratoire : /SPEC/LNO](#)

## Évolution de la surface d'oxydes spinelles en fonction de l'environnement chimique

**Responsable de stage : MAGNAN Helene**

helene.magnan@cea.fr

Tel : +33 1 69 08 94 04

Stage pouvant se prolonger en thèse : Non

Durée du stage : 6 mois

**Résumé:**

Des films minces d'oxydes fer de composition  $M_{1-3x}Fe_{2+2x}O_4$  (avec  $M = Co, Ni$  et  $Cu$ ) seront réalisés par épitaxie par jet moléculaire et caractérisés. La réaction et la modification de la surface vis à vis de différents environnements chimiques (électrolyte, gaz pressure etc..) seront étudiés en détail in situ pour différentes compositions cationiques.

**Sujet :**

La (photo)électrolyse est un moyen pour produire de l'hydrogène ou réduire le  $CO_2$ . Dans ce dispositif, la réaction chimique se produit à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Pour améliorer les performances il est nécessaire de caractériser cette interface en conditions réelles. Dans le cadre du projet ANR OPTYMAL nous avons développé une expérience permettant d'étudier in situ la réactivité d'électrodes solides avec un électrolyte aqueux pour différentes conditions expérimentales (pH, lumière, champ électrique, champ magnétique, taux de  $CO_2$  dissous?). Ainsi nous pouvons caractériser la structure électronique et la structure cristallographique de l'électrode après exposition. Les (photo)anodes les plus performantes sont obtenues avec des oxydes métalliques et parmi eux les oxydes fer (hematite  $\alpha-Fe_2O_3$ ), maghemite ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), spinelle ( $CoFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$ ) sont prometteurs. Dans le groupe LNO du SPEC, nous nous intéressons depuis plusieurs années à améliorer les propriétés des (photo) électrodes à bases d'oxydes. Plus précisément, nous préparons par jet moléculaire assisté par plasma d'oxygène des films minces épitaxiés déposés sur un substrat monocristallin avec des paramètres contrôlés (épaisseur, dopage, stœchiométrie).

Dans le cadre du stage proposé, on préparera différents films d'oxydes de structure spinelle avec différentes composition :  $M_{1-3x}Fe_{2+2x}O_4$  (avec  $M = Co, Ni$  et  $Cu$ ) sur du Pt(001). Les dépôts seront déposés par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'oxygène atomique. La structure cristalline sera déterminée in situ et en temps réel grâce à la diffraction d'électrons rapides (RHEED). La composition de la surface sera déterminée par spectroscopie d'électrons Auger et par photoémission (XPS), avant et après différents traitements (exposition à l'oxygène atomique, dépôt d'une goutte d'électrolyte..). Les propriétés de photo-électrolyse (photo-courant, rendement) seront mesurées en lumière blanche et en lumière monochromatique et corrélées aux mesures de réactivité.

Le (la) candidat(e) abordera les techniques d'ultra-vide associées à la croissance par épitaxie par jets moléculaires (dépôt de couches minces, caractérisations in situ) ainsi que la caractérisation électrochimique de photo-anodes. Le caractère multi-disciplinaire du sujet sera très enrichissant pour le (la) candidat(e). Les couches élaborées durant ce stage s'inscrivent dans le cadre de recherches à long terme dans le groupe.

## Evolution of spinel oxide surfaces as a function of chemical environment

### Abstract:

Thin epitaxial iron oxides films ( $M_{1-3}Fe_{2+2x}O_4$  (with  $M = Co, Ni$  and  $Cu$ )) will be prepared by atomic oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy and characterized. The reaction and modification of the surface with respect to different chemical environment (electrolyte, gaz pressure) will be studied in situ for different cationic composition.

### Subject :

Photoelectrolysis can be a solution to produce hydrogen or reduce  $CO_2$ . In such device, the chemical reaction occurs at the interface between the electrode and the electrolyte. To improve performance it is necessary to characterize this interface in realistic conditions. In the ANR OPTYMAL project, we developed an experiment to study in situ the reactivity of solid electrodes with an aqueous electrolyte in different experimental conditions (pH, light, electric field, magnetic field, dissolved  $CO_2$  level ...). Therefore, we will be able to characterize the electronic structure and the crystallographic structure of the electrode after exposure. The most efficient (photo)anodes are obtained with metal oxides and among them iron oxides (hematite  $\alpha-Fe_2O_3$ ), maghemite ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), spinel ( $CoFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$ ) are promising. In the LNO group at SPEC, we have been interested for several years in improving the properties of (photo) oxide-based electrodes. More precisely, epitaxial oxide thin films with controlled doping levels, defects, thicknesses and crystallographic structures were prepared by Atomic Oxygen plasma assisted Molecular Beam Epitaxy (AO-MBE) on single crystalline substrates. In the present internship we propose to prepare different oxide films of spinel structure with different composition:  $M_{1-3}Fe_{2+2x}O_4$  (with  $M = Co, Ni$  and  $Cu$ ) on Pt(001). The crystal structure will be determined in situ by electrons diffraction (RHEED). The composition of the surface will be determined by Auger electron spectroscopy and photoemission (XPS), before and after different treatment (exposition to atomic oxygen, deposition of a drop of electrolyte). Photo-electrolysis properties (photo-current, efficiency) will be measured in white light and monochromatic light and correlated to reactivity measurements.

The candidate will cover ultra-high vacuum techniques associated with growth by molecular jet epitaxy (thin film deposition, in situ characterizations) as well as the electrochemical characterization of photoanodes. The multi-disciplinary nature of the subject will be highly instructive for the candidate. The layers developed during this internship are part of the group's long-term research program.

Contact: Helene Magnan (helene.magnan@cea.fr)

---