

Spécialité : CHIMIE / Chimie-physique

[Laboratoire : /SPEC/LNO](#)

Microscopies de rayons X avancées appliquées à des photoanodes à base d'hématite

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:

Ce stage M2 est proposé dans le cadre d'un projet NanoSaclay visant à mesurer la quantité d'hydrogène produit par la photoélectrolyse de l'eau utilisant de photoanodes à base d'hématite et de vanadate de bismuth. La composition chimique et la structure électronique des photoanodes sera déterminées par STXM et XPEEM. Une nouvelle approche operando sera qualifiée pour des mesures STXM.

Sujet :

L'hydrogène peut être produit par l'électrolyse de l'eau dans une cellule électrochimique, mais un apport d'énergie important est nécessaire pour franchir le couple redox de l'eau (1,23 V). Une nouvelle idée inspirée par la photosynthèse est la photoélectrolyse, où la lumière du soleil est utilisée pour réduire le potentiel nécessaire pour dissocier la molécule d'eau, en H₂ et O₂. La production d'hydrogène par photoélectrolyse est une idée très attractive car elle permet de stocker directement l'énergie solaire sous forme d'énergie chimique (liaison H-H) en utilisant une méthode propre.^{1,2} Dans la plupart des cas, la cellule électrochimique utilisée pour la photoélectrolyse emploie un électrolyte aqueux et contient trois électrodes : un semi-conducteur de type n comme photoanode, une cathode métallique conventionnelle et une électrode de référence.

Dans le cadre du projet « H₂-re.SWSquant », financé par le LABEX NanoSaclay, nous recherchons un stagiaire M2 qui aura plusieurs missions. Tout d'abord, elle/il réalisera la croissance des photoanodes à base d'hématite (α -Fe₂O₃) et de vanadate de bismuth (BiVO₄), en utilisant des méthodes chimiques en milieux aqueux^{3,5}. Deuxièmement, l'étudiant caractérisera le photocourant produit par ces photoanodes et quantifiera la quantité d'hydrogène réellement produite lors de la réaction de photoélectrolyse. Celle-ci sera corrélée avec la composition chimique et la structure électronique des photoanodes déterminées par microscopie de rayons X : en transmission (STXM) et par microscopie de photoélectrons (XPEEM) sur la ligne de lumière HERMES du synchrotron SOLEIL. Un nouveau dispositif permettant d'effectuer des mesures électrochimiques operando adapté au microscope STXM sera qualifié. Le stage se déroulera dans deux laboratoires : la croissance des photoanodes, les mesures de photocourant et d'hydrogène seront réalisées au CEA / IRAMIS / SPEC. Des expériences de microscopie (STXM, XPEEM, SEM) et de spectroscopie Raman seront réalisées au synchrotron SOLEIL. Le stage est financé par le LABEX NanoSaclay et le/la stagiaire sera rattaché administrativement au synchrotron SOLEIL. Le stage sera poursuivi par un travail de thèse dans le cadre du projet ANR OERKOP (https://iramis.cea.fr/spec/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast.php?t=projets&id_ast=3546).

Lien SOLEIL : <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/emplois/stage-projet-nanosaclay>

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. Stanescu, D., Piriye, 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).
 4. Packiaraj, R., Devendran, P., Asath Bahadur, S. & Nallamuthu, N. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 29, 13265-13276 (2018).
 5. Diaz-Morales, O., Ferrus-Suspedra, D. & Koper, M. T. M. Chem. Sci. 7, 2639-2645 (2016).
-

Advanced X-ray microscopies applied to hematite-based photoanodes

Abstract:

This internship is proposed in the framework of a NanoSaclay project aiming to measure the hydrogen produced by solar water splitting using hematite and bismuth vanadate based photoanodes. STXM and XPEEM are used to characterize the chemistry and chemical coordination of the photoanode materials. A new operando setup adapted to the STXM instrument will be qualified.

Subject :

Hydrogen can be produced by water splitting in an electrolysis cell, but a significant energy input is necessary to overcome the water redox couple (1.23 V). A novel idea inspired by photosynthesis, is solar water splitting, where sunlight is used to reduce the voltage bias necessary to split H₂O molecule in H₂ and O₂. Hydrogen production by solar water splitting is a very attractive idea because it allows to directly store solar energy in the H₂ chemical bonds using a clean method.^{1,2} In most cases, the electrochemical cell used for solar water splitting is filled with an aqueous electrolyte and contains three electrodes: an n-type semiconductor as the photoanode, a conventional metallic cathode and a reference electrode.

In the framework of H₂-re.SWSquant project, founded by LABEX NanoSaclay, we seek an M2 intern who will have several missions. First, she/he will grow hematite (α-Fe₂O₃) and bismuth vanadate (BiVO₄) based photoanodes, using chemical aqueous methods (hydrothermal growth and electrodeposition)³⁻⁵. Second, the student will characterize the photocurrent produced by these photoanodes and quantify the hydrogen gas actually produced during the solar water splitting reaction. This will be further correlated with the chemical composition and electronic structure of photoanodes determined by ex situ Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM) and X-ray PhotoEmission Electron Microscopy (XPEEM) at the HERMES beamline from SOLEIL Synchrotron. A new operando electrochemical setup dedicated to the STXM instrument will be qualified. The internship will take place at two laboratories: the photoanodes growth, photocurrent and hydrogen measurements will be realized at CEA / IRAMIS / SPEC. Microscopy (STXM, XPEEM, SEM) and Raman spectroscopy experiments will be realized at SOLEIL synchrotron. The internship is funded by LABEX NanoSaclay and the intern will be administratively attached to SOLEIL synchrotron. The internship will be followed by a PhD work proposed in the framework of the OERKOP ANR project.

(https://iramis.cea.fr/spec/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast.php?t=projets&id_ast=3546).

Link SOLEIL: <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/emplois/stage-projet-nanosaclay>

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. Stanescu, D., Piriye, 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).

4. Packiaraj, R., Devendran, P., Asath Bahadur, S. & Nallamuthu, N. J. *Mater. Sci. Mater. Electron.* 29, 13265?13276 (2018).

5. Diaz-Morales, O., Ferrus-Suspedra, D. & Koper, M. T. M. *Chem. Sci.* 7, 2639?2645 (2016).
