

Directeur de thèse (HDR)

Ovidiu ERSEN (IPCMS)

ovidiu.ersen@ipcms.unistra.fr

Co-directeur de thèse

Stefan STANESCU (SOLEIL)

stefan.stanescu@synchrotron-soleil.fr

Étude comparative des propriétés électroniques des photoanodes à base d'hématite et de BiVO_4 par microscopie corrélative STXM-STEM *operando*, pendant la réaction de photoélectrolyse

Comprendre pour ensuite contrôler l'activité photoélectrochimique (PEC) des matériaux en contact avec des électrolytes aqueux, lors de la réaction de photoélectrolyse, est essentiel pour permettre leur utilisation pour la production d' H_2 par dissociation de l'eau. La photoélectrolyse utilise la lumière UV-visible pour réduire l'énergie électrique externe nécessaire (1,23 V) pour dissocier l'hydrogène de la molécule d'eau dans des cellules électrochimiques à 3 électrodes : une photoanode, une cathode métallique (par exemple un fil de Pt) et une électrode de référence, toutes immergées dans l'électrolyte. Le courant traversant la cellule à potentiel constant est proportionnel au nombre d'électrons impliqués dans les réactions d'oxydation et de réduction (OER et HER, respectivement) et par conséquent à la quantité d' H_2 produit pendant ces réactions. Les oxydes semiconducteurs à base de métaux de transition présentent un grand intérêt en raison de leur stabilité chimique lors des réactions PEC dans des électrolytes aqueux. L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se caractérise par une bande interdite de 2,15 eV qui lui permet une absorption optimisée du spectre solaire. Elle présente une activité PEC moindre que d'autres matériaux, en raison du libre parcours moyen faible des trous (2 - 4 nm) et d'une mauvaise cinétique de surface. Mais elle a l'avantage d'être très abondante, peu coûteuse et respectueuse de l'environnement, facilitant ainsi son intégration dans une technologie basée sur les critères d'une économie circulaire. L'une des stratégies pour améliorer l'activité PEC de l'hématite consiste à utiliser des co-catalyseurs, tels que les oxyhydroxydes (M-OOH). Ces composés agissent directement sur la cinétique de surface et améliorent ainsi l'efficacité des réactions d'oxydation. La compréhension fondamentale de l'OER à l'interface entre les photoanodes à base d'hématite et l'électrolyte aqueux, peut être accomplie par une étude comparative avec un autre matériau, le BiVO_4 , caractérisé par un faible taux de recombinaison électron-trou. Ainsi, contrairement à l'hématite, le libre parcours moyen des trous est de l'ordre de 100 nm avec une bande interdite de 2,4 eV. Par conséquent, BiVO_4 a une conductivité améliorée, mais il n'absorbe la lumière que pour les longueurs d'onde inférieures à 510 nm.

L'objectif de la thèse est d'étudier les propriétés physico-chimiques et leur évolution à une échelle nanométrique en utilisant pour cela une approche de microscopie corrélative STXM - STEM *operando* lors de la réaction de photoélectrolyse ayant lieu aux photoanodes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et BiVO_4 modifiées par un co-catalyseur. Ce travail de thèse s'articulera ainsi autour de plusieurs axes : i) synthèse de photoanodes par des méthodes chimiques sur deux types de substrats (FTO et carbone vitreux) ; ii) caractérisation photoélectrochimique macroscopique ; iii) caractérisation de l'interface co-catalyseurs – l'hématite et avec le BiVO_4 par spectromicroscopie *ex situ* de rayons X (STXM et XPEEM) utilisant les techniques de la ligne HERMES et iv) par microscopie d'électrons (STEM) ; v) production par nano-lithographie des microcellules PEC utilisées à la fois pour la microscopie électronique et celle de rayons X ; vi) mise en place d'une méthodologie pour la réalisation des mesures corrélatives *operando* STEM-STXM, et vii) caractérisation *operando* STXM et STEM utilisant les microcellules produites et selon la méthodologie mise en place. D'autres méthodes expérimentales complémentaires seront utilisées pour compléter la caractérisation des photoanodes : SEM, AFM, KPFM, Raman, XRD, etc. Le doctorant sera amené à acquérir des compétences très variées et approfondies dans la caractérisation de pointe (et l'analyse de données) des matériaux en général et pour des applications en lien avec l'énergie en particulier. Étant donnée la complexité de l'étude, une démarche scientifique rigoureuse est indispensable pour atteindre l'objectif fixé. Un suivi régulier sera ainsi assuré pour l'avancement des travaux pour permettre les échanges nécessaires à la bonne compréhension et la mise en place des différentes phases du travail. La thèse est co-financée par le projet ANR OERKOP (ANR-22-CE50-0033) et par le synchrotron SOLEIL. Le travail de thèse se déroulera au synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette et à l'IPCMS, Strasbourg.

Thesis director (HDR)

Ovidiu ERSEN (IPCMS)

ovidiu.ersen@ipcms.unistra.fr

Thesis co-director

Stefan STANESCU (SOLEIL)

stefan.stanescu@synchrotron-soleil.fr

Comparative study of the electronic properties of hematite and BiVO₄-based photoanodes by *operando* STXM-STEM correlative microscopy during the photoelectrolysis reaction

Understanding and subsequently controlling the photoelectrochemical (PEC) activity of materials in contact with aqueous electrolytes during the photoelectrolysis reaction is essential for improving their use in hydrogen production through water dissociation. Photoelectrolysis employs UV-visible light to reduce the external electrical energy required (1.23 V) for splitting the hydrogen from the water molecule in three-electrode electrochemical cells: a photoanode, a metallic cathode (e.g., a Pt wire), and a reference electrode, all immersed in the electrolyte. The current passing through the cell at a constant potential is proportional to the number of electrons involved in the oxidation and reduction reactions (OER and HER, respectively) and thus to the amount of H₂ produced during these reactions. Transition metal-based semiconductor oxides are of great interest due to their chemical stability during PEC reactions in aqueous electrolytes. Hematite (α -Fe₂O₃) is characterized by a bandgap of 2.15 eV, allowing for optimized absorption of the solar spectrum. Hematite exhibits lower PEC activity than other materials due to its short hole diffusion length (2-4 nm) and poor surface kinetics. However, it is abundant, inexpensive, and environmentally friendly, offering the potential for easy integration into a technology following circular economy criteria. One strategy to enhance hematite's PEC activity is to use co-catalysts, such as oxyhydroxides (M-OOH), which directly affect surface kinetics and improve oxidation reaction efficiency. Fundamental understanding of the OER at the interface between hematite-based photoanodes and the aqueous electrolyte can be revealed through a comparative study with another material, BiVO₄, characterized by a low electron-hole recombination rate. Unlike hematite, BiVO₄ has a hole diffusion length on the order of 100 nm with a bandgap of 2.4 eV. Consequently, BiVO₄ exhibits improved conductivity, even though only absorbs light for wavelengths below 510 nm.

The aim of the thesis is to study the physicochemical properties and their evolution at nanoscale using a correlative STXM-STEM microscopy approach during the photoelectrolysis reaction of α -Fe₂O₃ and BiVO₄ photoanodes modified by a co-catalyst. The thesis work will focus on several aspects: i) synthesis of photoanodes using chemical methods on two types of substrates (FTO and glassy carbon); ii) macroscopic photoelectrochemical characterization; iii) characterization of the co-catalyst interface with hematite and BiVO₄ using *ex situ* X-ray spectromicroscopy (STXM and XPEEM) techniques at the HERMES beamline and iv) electron microscopy (STEM); v) fabrication of PEC microcells using nano-lithography, used for both electron and X-ray microscopy; vi) development of a methodology for performing correlative *operando* STEM-STXM measurements, and vii) *operando* STXM and STEM characterization using the fabricated microcells and established methodology. Other complementary experimental methods will be used to complete the characterization of the photoanodes: SEM, AFM, KPFM, Raman, XRD, etc.

The doctoral student will acquire diverse and comprehensive skills in advanced material characterization (and data analysis) in general and for energy-related applications in particular. Given the complexity of the study, rigorous scientific methodology is necessary to achieve the set objective. Regular monitoring will be provided to ensure progress and facilitate necessary exchanges for understanding and implementing various steps.

The thesis is co-funded by the ANR OERKOP project (ANR-22-CE50-0033), and the SOLEIL synchrotron. The thesis work will be carried out at the SOLEIL synchrotron, Gif-sur-Yvette, and at the IPCMS, Strasbourg.