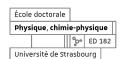


Léon SCHMIDT



Correlative microscopy for the *in* situ study of photoanodes used for water photoelectrolysis

Résumé

La caractérisation des matériaux par une approche corrélative incluant des techniques *in situ* est essentielle pour une compréhension approfondie des matériaux pour la photoélectrolyse de l'eau, tels que les nanomatériaux à base d'hématite. En particulier, la microscopie électronique en transmission (MET), la microscopie à rayons X en transmission à balayage (STXM) et la microscopie X à photoémission d'électrons (XPEEM) sont utilisées conjointement pour décrire les propriétés de plusieurs nanostructures d'hématite présentant différentes modifications, telles que le dopage au Ti ou l'électrodéposition du co-catalyseur NiO_xH_y.

Après avoir présenté l'état de l'art de la recherche sur de tels systèmes utilisant des approches similaires, nous commençons par caractériser la chimie à l'échelle nanométrique de nanobâtonnets d'hématite dopées au Ti en corrélation avec leur structure, révélant que de subtiles modifications chimiques, sans changement structural, peuvent modifier drastiquement les propriétés photoélectrochimiques. Nous utilisons ensuite la MET *in situ* en phase gaz pour décrire la transformation structurale de l'hématite lors de sa synthèse à partir d'une phase intermédiaire, l'akaganéite. Enfin, les propriétés morphologiques et électroniques des couches de co-catalyseur à base de Ni sont révélées par une analyse corrélative STEM-EELS et XPEEM, avant de présenter des résultats préliminaires d'expériences STXM électrochimiques *in situ*, qui ouvrent la voie à de futures expériences *operando* sur des systèmes similaires.

Mots-clés : corrélatif, *in situ*, *operando*, microscopie électronique, microscopie à rayons X synchrotron, hématite, photoélectrolyse, craquage de l'eau par la lumière.

Résumé en anglais

The characterization of materials by a correlative approach including *in situ* techniques is crucial for an extensive understanding of materials for photoelectrolytic water splitting, such as hematite-based nanomaterials. In particular, transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission X-ray microscopy (STXM) and X-ray photoemission electron microscopy (XPEEM) are used conjointly to describe the properties of several hematite-based nanostructures with different modifications such as Ti doping or NiO_xH_y co-catalyst electrodeposition.

After introducing the state of the art on the research of such systems with similar approaches, we begin by characterizing the nanoscale chemistry of Ti-doped hematite nanorods in correlation with the structure, revealing that subtle chemical changes without structural modification, may drastically alter the photoelectrochemical properties. Furthermore, we use *in situ* gas phase TEM to describe the structural transformation of hematite during its synthesis starting from an intermediate akaganeite phase. Finally, the morphological and electronic properties of Ni-based co-catalyst overlays are revealed by correlative STEM-EELS and XPEEM analysis, before giving preliminary results of *in situ* electrochemical STXM experiments of interest for future *operando* experiments on similar systems.

Keywords: correlative, *in situ*, *operando*, electron microscopy, synchrotron X-ray microscopy, hematite, photoelectrolysis, solar water splitting.