

## Proposition de sujet de thèse – 2020

### Intitulé du sujet proposé :

Photoélectrolyse de l'eau : apport d'hétérojonctions ferroélectriques.

### Encadrement : département INTERFACES

Bruno Domenichini

Céline Dupont

bruno.domenichini@u-bourgogne.fr

celine.dupont@u-bourgogne.fr

### Projet scientifique :

Un des grands défis actuels est le développement de sources d'énergie propre. Dans ce contexte, l'utilisation de l'énergie solaire est l'une des voies les plus prometteuses en raison de sa grande disponibilité. Néanmoins, le stockage à grande échelle de cette énergie pose un problème majeur. Une possibilité pourrait être d'exploiter la photoélectrolyse de l'eau, réaction photochimique au cours de laquelle de l'hydrogène, facilement stockable en grande quantité, est produit directement à partir de l'eau et de la lumière. Cependant, le mécanisme de photoélectrolyse nécessite l'utilisation d'un catalyseur possédant de nombreuses propriétés (stabilité face à la corrosion, largeur et positionnement du gap spécifiques, non toxicité, ...). Parmi les premiers matériaux testés, les oxydes métalliques semblent présenter les meilleures aptitudes même si leur faible efficacité reste un obstacle majeur.

L'enjeu de cette thèse sera donc de participer à développer de nouveaux dispositifs, plus efficaces, en couplant deux oxydes métalliques pour tirer profit de leurs avantages respectifs et ainsi surmonter leurs défauts. En particulier, alors que les oxydes de fer de formule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , présentent un gap adapté à la lumière émise par le soleil qu'une très bonne résistance à la corrosion, leur utilisation nécessite l'application d'un champ électrique externe. En revanche,  $\text{BaTiO}_3$  connu pour ses propriétés ferroélectriques, possède un gap non adapté à la photoélectrolyse mais peut permettre de se passer d'un champ électrique externe.

Au cours de la thèse l'étudiant-e focalisera son étude sur des catalyseur constitués de l'association de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghémite) et  $\text{BaTiO}_3$  au sein d'hétérojonctions épitaxiées sur un substrat de platine. Si la croissance épitaxiée de  $\text{BaTiO}_3$  ou  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sur platine a déjà été considérée dans le groupe [1], ce n'est pas le cas de la maghémite. Dans un premier temps nous nous intéresserons donc à la croissance épitaxiée de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sur Pt. Une fois cette étude préliminaire menée, deux oxydes seront associés au sein de deux types d'hétérojonctions :  $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$  et  $\text{Pt/BaTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . L'influence de différents paramètres sera alors considérée : épaisseur relative des deux oxydes, sens de la polarisation, dopage des oxydes, présence ou absence d'eau, etc.

Cette étude sera en partie basée sur des calculs DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) dans le cadre du formalisme « DFT+U », à l'aide du code VASP [2]. Elle sera complétée par des expériences réalisées à l'aide du rayonnement synchrotron mais aussi en mettant à profit le nouveau dispositif de photoémission à haute énergie (HaXPES) disponible au laboratoire dès mars 2021. Cette thèse fait partie d'un projet plus large en collaboration avec le CEA de Saclay et le synchrotron SOLEIL où une partie des expériences seront donc réalisées.

### Bibliographie :

[1] P.M. Deleuze & al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019** 21, 4367

[2] G. Kresse & al. *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 11169