

## PhD thesis

*Starting october 2025*

### **Optimisation des nanostructures de TiO<sub>2</sub> par croissance oblique pour une production efficace d'hydrogène par photo(électro)catalyse**

Encadrants : Fabien Paumier (1), Dodzi Zlgah (2)

(1) Physics and Propertes of Nanostructures, Departement Physics and Mechanics of Materials, Laboratory Institut Pprime

(2) IC2MP, SAMCAT team, University of Poitiers

[fabien.paumier@univ-poitiers.fr](mailto:fabien.paumier@univ-poitiers.fr)

[Dodzi.zlgah@univ-poitiers.fr](mailto:Dodzi.zlgah@univ-poitiers.fr)

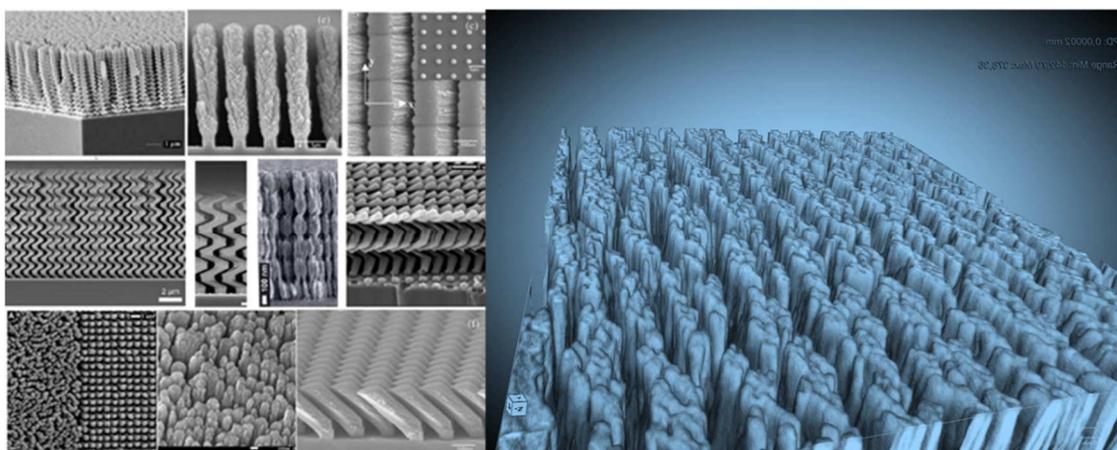
Key words : physical vapor deposition, photoelectrocatalysis, photocatalysis

#### **1. Contexte scientifique et enjeux**

Le besoin urgent de réduire les émissions de gaz à effet de serre et de protéger les ressources en eau et en air rend indispensable le développement de technologies propres, alimentées par l'énergie solaire, à la fois pour la production d'énergie et pour la dépollution de l'environnement. Parmi celles-ci, la photocatalyse et la photoélectrocatalyse sont particulièrement prometteuses, car elles reposent sur la conversion directe de l'énergie solaire pour réaliser des transformations chimiques, telles que la photodissociation de l'eau pour produire de l'hydrogène, ou la dégradation oxydative des polluants organiques.

Les semi-conducteurs comme le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) ont longtemps été étudiés à ces fins en raison de leur stabilité, de leur faible coût et de leur non-toxicité. Toutefois, ils présentent des limitations majeures : leur large bande interdite ( $\approx 3,2$  eV) limite l'absorption à la région UV du spectre solaire, tandis que leur structure en vrac offre une faible surface spécifique et favorise la recombinaison rapide des paires électron-trou photogénérées. Ces problèmes réduisent considérablement l'efficacité globale des dispositifs photocatalytiques et photoélectrocatalytiques.

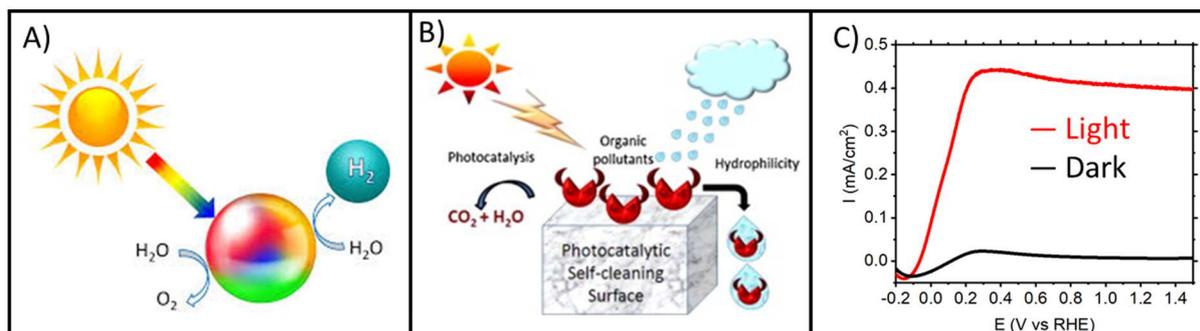
Pour surmonter ces obstacles, les avancées récentes en nanostructuration ouvrent de nouvelles perspectives. Le dépôt en angle oblique (Oblique Angle Deposition, OAD) est une technique de dépôt physique en phase vapeur qui permet la croissance contrôlée de films minces hautement poreux, anisotropes et modulables. En ajustant l'angle et la rotation azimutale du substrat, il est possible de créer des architectures complexes telles que des colonnes inclinées ou des nanostructures hélicoïdales (Figure 1). Ces géométries améliorent la diffusion de la lumière, augmentent la surface spécifique effective et favorisent un transport directionnel des charges, autant de facteurs qui contribuent à améliorer l'efficacité photocatalytique.



**Figure 1 :** (gauche) Image MEB, (droite) Image de tomographie d'une nanostructure obtenue par dépôt en angle oblique (OAD).

Par ailleurs, la technique OAD permet l'introduction **in situ** de dopants (par exemple, azote, carbone) ou de nanoparticules plasmoniques (par exemple, Au, Ag, Pt), offrant ainsi des fonctionnalités supplémentaires. Le dopage à l'azote peut réduire la bande interdite et activer le matériau sous lumière visible. Parallèlement, les effets plasmoniques - en particulier la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR) - induisent des champs électromagnétiques locaux intenses et une injection d'électrons chauds, ce qui améliore encore l'absorption et la réactivité du matériau.

La combinaison de ces approches offre une opportunité unique de développer des matériaux avancés à base de  $\text{TiO}_2$  pour des applications à double finalité : la production d'hydrogène vert par photodissociation de l'eau en cellule photoélectrochimique, et le contrôle de la pollution par la dégradation des contaminants environnementaux. Ce projet s'inscrit dans des objectifs plus larges visant à créer des revêtements multifonctionnels, incluant des surfaces autonettoyantes ou anti-encrassement, qui contribuent aux technologies durables pour l'énergie et l'environnement.



**Figure 2 :**

- (a) Photodissociation de l'eau induite par l'énergie solaire pour la production d'hydrogène sur des nanoparticules. Sous illumination solaire, les électrons et trous photogénérés participent à la réduction des protons ( $\text{H}^+$ ) en  $\text{H}_2$  et à l'oxydation de l'eau en  $\text{O}_2$ .
- (b) Surface autonettoyante photocatalytique : exposée à la lumière solaire, la surface photocatalytique dégrade les polluants organiques (par exemple en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ), tout en devenant plus hydrophile, ce qui permet à l'eau de pluie d'éliminer les résidus et de maintenir la propreté de la surface.

(c) Courbes intensité-potentiel (I-E), montrant le courant en condition sombre et sous illumination à l'aide d'un simulateur solaire sur une photoanode en  $\text{TiO}_2$ .

## 2. Objectifs de la thèse

L'objectif principal de ce projet de thèse est de développer, caractériser et optimiser des films minces nanostructurés de  $\text{TiO}_2$  élaborés par dépôt en angle oblique (OAD), et d'étudier leurs propriétés photo(electro)catalytiques sous illumination solaire simulée. Ces matériaux seront examinés à la fois pour leur capacité à dégrader les polluants organiques par photocatalyse, et pour leur performance dans la production d'hydrogène par photodissociation électrochimique de l'eau.

Le premier objectif est de fabriquer des films minces à base de  $\text{TiO}_2$  avec une morphologie, une porosité et une cristallinité finement contrôlées. La technique OAD offre une grande flexibilité pour concevoir des architectures nanostructurées, qui seront exploitées afin de maximiser l'absorption de la lumière et la séparation des charges. Parallèlement, les films seront modifiés par dopage à l'azote pour permettre une activation sous lumière visible, et des nanoparticules de métaux nobles (tels que le platine ou l'or) seront incorporées pour réduire la recombinaison des paires électron-trou et potentiellement induire des effets plasmoniques renforçant l'efficacité catalytique.

Un deuxième objectif est de construire des photoélectrodes modèles basées sur ces matériaux. Cela inclut le développement d'anodes photoactives en  $\text{TiO}_2$  pour l'oxydation de l'eau, ainsi que la modification de substrats de silicium de type p avec du nickel afin de servir de photocathodes efficaces pour l'oxydation de l'eau. Ces systèmes seront évalués de manière systématique à l'aide de tests de dégradation photocatalytique et d'un ensemble complet de techniques photoélectrochimiques, incluant la chronoampérométrie, la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Enfin, une partie essentielle du projet consistera à établir des relations claires entre les propriétés optiques, structurales et chimiques des films et leurs performances catalytiques. Cela permettra d'identifier les configurations de matériaux les plus prometteuses et d'orienter les développements futurs dans les technologies de conversion de l'énergie solaire et de dépollution environnementale.

## 3. Méthodologie et plan de travail

Les films minces de  $\text{TiO}_2$  seront déposés à l'Institut Pprime à l'aide des équipements avancés OAD des plateformes DIVA et SAFRAN. La nanostructure sera modulée en faisant varier les angles de dépôt, la rotation du substrat et les conditions de procédé. Le dopage sera introduit via un plasma d'azote ou des atmosphères gazeuses contrôlées, et les nanoparticules de métaux nobles seront incorporées par co-dépôt ou par dépôt de surface suivi d'un recuit thermique. Les caractérisations microstructurales et optiques seront réalisées à Pprime, en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), la tomographie FIB, l'ellipsométrie et diverses techniques spectroscopiques. Des analyses avancées à l'échelle nanométrique (MET/STEM, EDX, EELS) seront effectuées en collaboration avec l'Université de Séville, qui possède une expertise reconnue en microscopie électronique.

À l'IC2MP, les propriétés photoélectrochimiques des films seront étudiées de manière systématique. Les techniques incluront la chronoampérométrie, la voltammétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, ainsi que la quantification de l'hydrogène par chromatographie en phase gazeuse. Les électrodes seront testées sous illumination solaire simulée afin d'évaluer leur stabilité, leur efficacité et leur comportement catalytique. Le projet comprend également l'intégration des films optimisés dans des architectures optiques multicouches (par exemple des empilements anti-reflets  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), ainsi que l'exploration de leur potentiel pour des applications multifonctionnelles, telles que les revêtements autonettoyants.

#### 4. Profil du/de la candidat(e)

Nous recherchons un(e) candidat(e) fortement motivé(e), titulaire d'un Master (ou équivalent) en science des matériaux, chimie physique, physique de l'état solide ou nanosciences. Une solide formation dans un ou plusieurs des domaines suivants est souhaitée : dépôt de films minces, photocatalyse, photoélectrochimie, science des surfaces/interfaces ou matériaux nanostructurés. Le/la candidat(e) devra faire preuve de curiosité, de rigueur scientifique, et de capacité à travailler de manière autonome ainsi qu'au sein d'un environnement de recherche pluridisciplinaire et collaboratif. Une bonne maîtrise de l'anglais scientifique (lecture et rédaction) est indispensable, et une expérience en travaux expérimentaux de laboratoire sera fortement valorisée.