

Avis de Soutenance

Madame Tania MREYDE

Catalyse

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Photocatalyse assistée par polarisation ferroélectrique - Application à la production d'hydrogène

Travaux dirigés par Monsieur Gilles BERHAULT et Madame Chantal GUILLARD

Soutenance prévue le **jeudi 26 mars 2026** à 10h30

Lieu : Université Lyon 1, Bâtiment Charles Darwin - salle Fontannes au 43 boulevard du 11 novembre
à Villeurbanne

Composition du jury proposé

| | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|
| M. Gilles BERHAULT | Chargé de recherche | CNRS Lyon | Directeur de thèse |
| Mme SOPHIE CASSAIGNON | Professeure des universités | Sorbonne Université | Rapporteuse |
| M. Didier ROBERT | Maître de conférences | Université de Strasbourg | Rapporteur |
| Mme Florence BENOIT-MARQUIE | Maître de conférences | Université de Toulouse | Examinatrice |
| M. Stéphane PAROLA | Professeur des universités | Université Lyon 1 | Examineur |
| Mme Chantal GUILLARD | Directrice de recherche | CNRS Lyon | Co-directrice de thèse |

Mots-clés : Photocatalyse, Ferroélectrique, Hydrogène

Résumé :

La photocatalyse est une technologie prometteuse pour la dépollution de l'eau et la production d'hydrogène vert. Le dioxyde de titane (TiO_2) est largement utilisé comme semi-conducteur photocatalytique, mais son efficacité reste limitée par sa large bande interdite et par la recombinaison rapide des paires électron-trou. Afin d'améliorer ses performances, des hétérojonctions $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ ont été développées dans ce travail. Le titanate de baryum (BaTiO_3) est un oxyde de structure pérovskite pouvant exister sous une phase cubique paraélectrique, dépourvue de polarisation, ou sous une phase tétragonale ferroélectrique, caractérisée par une polarisation électrique permanente. Lorsqu'il est couplé à un semi-conducteur tel que le TiO_2 , ce champ de polarisation interne est susceptible de favoriser la séparation et le transfert des charges photo-générées, limitant ainsi leur recombinaison. Différents systèmes $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$, intégrant le BaTiO_3 sous ses phases cubique et tétragonale, ont été synthétisés avec des rapports molaires compris entre 1/3 et 1/0,125, correspondant à une variation progressive de la teneur en TiO_2 . Ces matériaux ont été évalués en photocatalyse pour la photo-dégradation de l'acide formique, utilisé comme polluant modèle, ainsi que pour la production photocatalytique d'hydrogène. Les résultats montrent que l'association du TiO_2 avec le BaTiO_3 dans sa phase tétragonale améliore significativement l'activité photocatalytique, quel que soit le rapport molaire considéré, tandis que la

phase cubique n'apporte pas d'amélioration notable. Cette amélioration est attribuée au champ électrique interne induit par la polarisation ferroélectrique du BaTiO₃ tétragonal, qui favorise la séparation des charges et limite leur recombinaison. Les systèmes BaTiO₃/TiO₂ présentant les rapports molaires 1/1 et 1/0,5 se sont révélés les plus performants. Sur la base de ces résultats, ces deux compositions ont été sélectionnées pour les études de production photocatalytique d'hydrogène et ont été modifiées par le dépôt de platine (0,5 % massique), utilisé comme co-catalyseur afin de faciliter la réduction des protons. Les matériaux intégrant le BaTiO₃ tétragonal présentent alors les rendements en hydrogène les plus élevés, en cohérence avec les résultats obtenus en photo-oxydation.

Summary:

Photocatalysis is a promising technology for water treatment and green hydrogen production. Titanium dioxide (TiO₂) is widely used as a photocatalyst, but its efficiency is limited by its wide band gap and by the fast recombination of photogenerated electron-hole pairs. To improve its performance, BaTiO₃/TiO₂ heterojunctions were developed in this work. Barium titanate (BaTiO₃) is a perovskite oxide that can exist in two different crystal phases: a cubic paraelectric phase without polarization and a tetragonal ferroelectric phase with permanent electric polarization. When BaTiO₃ is coupled with TiO₂, this internal polarization can help separate photogenerated charges and reduce their recombination. Different BaTiO₃/TiO₂ systems containing cubic or tetragonal BaTiO₃ were synthesized with molar ratios ranging from 1/3 to 1/0.125, corresponding to different TiO₂ contents. These materials were tested for the photocatalytic degradation of formic acid, used as a model pollutant, and for photocatalytic hydrogen production. The results show that coupling TiO₂ with tetragonal BaTiO₃ clearly improves the photocatalytic activity for all studied molar ratios, while cubic BaTiO₃ does not lead to a significant improvement. This enhancement is explained by the internal electric field created by the ferroelectric polarization of tetragonal BaTiO₃, which promotes charge separation and limits recombination. The BaTiO₃/TiO₂ systems with molar ratios of 1/1 and 1/0.5 showed the best performance. Therefore, these two compositions were selected for hydrogen production and were modified with platinum (0.5 wt%), used as a co-catalyst to enhance proton reduction. The systems containing tetragonal BaTiO₃ showed the highest hydrogen production, in agreement with the results obtained from formic acid degradation.