

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **31 octobre 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Monsieur Cyril HACHEMI**

Titre de la thèse : Synthèse et caractérisation in-situ de nouvelles photoanodes à base de titane: Des oxydes aux oxysulfures

Résumé



L'énergie solaire est un pilier de la transition énergétique mais son intermittence est un défi qu'il reste à relever. Une solution prometteuse pour pallier ce problème est de stocker l'excès d'énergie dans des liaisons chimiques en utilisant des molécules comme l'hydrogène, qui peuvent servir à la fois de vecteur d'énergie et de matière première. La dissociation photoélectrochimique (PEC) de l'eau offre une voie prometteuse pour la production d'hydrogène décarboné, que ce soit pour le stockage de l'énergie ou des applications dans l'industrie chimique. Cette thèse de doctorat se concentre sur le développement de nouveaux photoabsorbeurs actifs dans le visible et l'élucidation de la relation entre leur structure de bande et leur activité photoélectrochimique. Un titanate de cérium de phase brannerite photoactif, CeTi_2O_6 , a d'abord été étudié pour la dissociation de l'eau par voie PEC sous une illumination équivalente à un soleil. Ce matériau s'est comporté comme une photoanode mais n'a montré que de modestes performances PEC pour l'oxydation de l'eau. Les propriétés opto-électroniques ont été modifiées par l'introduction de lacunes en oxygène. Une analyse détaillée de la structure de bande et du comportement PEC à différents taux de réduction a été effectuée. De manière générale, les lacunes en oxygène et les centres Ce^{3+} semblaient néfastes pour la dissociation de l'eau par voie PEC. Des stratégies de sulfuration pour améliorer les performances de CeTi_2O_6 se sont montrées peu concluantes à cause de la formation inévitable de Ce^{3+} et aussi de la méthode de préparation peu adaptée. Afin d'étudier la structure électronique de CeTi_2O_6 sous vide et en conditions in-situ pertinentes, des expériences synchrotron de photoémission des rayons X à pressions proches de la pression ambiante (NAP-XPS) et de la spectroscopie à photoémission résonante (ResPES) ont été utilisées. Les mesures ont révélé le mélange des orbitales dans la bande de valence et ont montré que le cérium se réduit en conditions

PEC à des potentiels modérément anodiques. De plus, un nouvel état au milieu de la bande interdite a été observé par Ce 4f ResPES, état probablement résultant des interactions $Ce^{3+}-H_2O$. Au vu des limitations de $CeTi_2O_6$, un oxysulfure de titanate quaternaire plus prometteur, $Gd_2Ti_2S_2O_5$, a été étudié suite à des rapports de son fort potentiel en photocatalyse. Deux nouvelles voies de synthèse ont été développées pour fabriquer des films minces : la sulfuration solide-gaz et la réaction par voie solide. La dernière approche a permis la déposition de films purs de $Gd_2Ti_2S_2O_5$ d'excellente qualité sur différents substrats. Cependant, des substrats conducteurs résistants aux conditions de synthèse sont nécessaires pour des applications PEC. En résumé, ce travail contribue à la compréhension de la relation entre les propriétés électroniques et l'activité de photoabsorbeurs à base d'oxydes complexes et apporte une fondation pour le développement de photoélectrodes performantes à base d'oxysulfure de titane.

Mots-clés : photoélectrochimie, spectroscopie à photoémission, oxysulfure, synchrotron, structure électronique,