



# Etude par DFT de photocatalyseurs pour des applications en photodissociation de l'eau

Antton Curutchet

## ► To cite this version:

Antton Curutchet. Etude par DFT de photocatalyseurs pour des applications en photodissociation de l'eau. Chimie théorique et/ou physique. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEN010 . tel-02308459

**HAL Id: tel-02308459**

**<https://theses.hal.science/tel-02308459>**

Submitted on 8 Oct 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Numéro National de Thèse : 2019LYSEN010

# THÈSE de DOCTORAT de L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée par

**l'École Normale Supérieure de Lyon**

**École Doctorale N°206**

**École Doctorale de Chimie (Chimie, Procédés, Environnement)**

**Spécialité : Chimie Théorique**

**Discipline : Chimie**

Soutenue publiquement le 24/06/2019, par :

**Antton CURUTCHET**

---

## Étude par DFT de photocatalyseurs pour des applications en photodissociation de l'eau

---

Devant le jury composé de :

Pr. Jean-Sébastien Filhol	Université de Montpellier	Rapporteur
Dr. Frédéric Labat	Chimie Paristech	Rapporteur
Pr. Elena Baranova	University of Ottawa / Canada	Examinatrice
Dr. Thomas Cottineau	Université de Strasbourg	Examinateur
Pr. Elise Dumont	ENS de Lyon	Examinatrice
Dr. Tangui Le Bahers	Université Claude Bernard Lyon 1	Directeur de thèse



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction : la photodissociation de l’eau dans son contexte</b>	<b>1</b>
I.1	Des problématiques énergétiques du XXI <sup>e</sup> siècle aux carburants solaires . . .	1
I.1.1	Rapport du GIEC 2018 . . . . .	1
I.1.2	Sources d’énergie renouvelable . . . . .	2
I.1.3	Les énergies solaires utilisées aujourd’hui . . . . .	4
I.1.4	Stockage et transport de l’énergie électrique . . . . .	7
I.2	L’hydrogène . . . . .	9
I.2.1	Généralités . . . . .	9
I.2.2	Modes de production d’hydrogène et coûts . . . . .	10
I.2.3	Critères pour caractériser l’efficacité de la photodissociation de l’eau	12
I.3	Mécanisme de la photodissociation de l’eau . . . . .	13
I.3.1	Généralités . . . . .	13
I.3.2	Présentation des propriétés associées à chaque étape . . . . .	15
I.4	Plan de thèse . . . . .	24
<b>II</b>	<b>Méthodologie : répondre à l’enjeu des carburants renouvelables par la DFT</b>	<b>29</b>
II.1	De l’équation de Schrödinger au calcul de la structure électronique . . . . .	29
II.1.1	Équation de Schrödinger . . . . .	29
II.1.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	30
II.1.3	La méthode Kohn-Sham . . . . .	31
II.1.4	Les fonctionnelles d’échange-corrélation . . . . .	32
II.1.5	Correction de Hubbard : DFT+U . . . . .	33
II.1.6	Correction de forces de dispersion . . . . .	33
II.1.7	Procédure SCF . . . . .	34
II.2	Modélisation de systèmes périodiques à 2 et 3 dimensions . . . . .	36
II.2.1	Détermination de la fonction d’onde d’un système périodique . . . . .	36
II.2.2	Modélisation d’une surface . . . . .	39
II.2.3	Inclusion de la solvation . . . . .	40



II.3	Retour sur le mouvement des noyaux . . . . .	40
II.3.1	L'optimisation de géométrie . . . . .	40
II.3.2	Le calcul vibrationnel . . . . .	41
II.4	Modélisation des propriétés fondamentales des semi-conducteurs . . . . .	41
II.4.1	Bandgap et coefficient d'absorption . . . . .	42
II.4.2	Constante diélectrique . . . . .	44
II.4.3	Masses effectives . . . . .	46
II.5	Étude de la réactivité chimique d'une surface . . . . .	47
II.5.1	La réaction chimique . . . . .	47
II.5.2	Détermination d'intermédiaires réactionnels . . . . .	47
II.5.3	Détermination d'états de transition . . . . .	48
II.6	Étude de la réactivité électrochimique en surface d'un co-catalyseur . . . . .	49
II.6.1	Approche CHE . . . . .	49
II.6.2	Au delà de l'approche CHE : détermination et modification du potentiel électrochimique d'une surface . . . . .	50
<b>III</b>	<b>Étude de semi-conducteurs de la famille BiCuOS</b>	<b>57</b>
III.1	Introduction . . . . .	57
III.2	Étude des composés de type $\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x\text{CuOS}$ , RE=La, Y, Gd, Lu . . . . .	58
III.2.1	Introduction . . . . .	58
III.2.2	Méthodologie . . . . .	59
III.2.3	Détails calculatoires . . . . .	60
III.2.4	Résultats . . . . .	61
III.2.5	Conclusion . . . . .	70
III.3	Étude du composé BiAgOS . . . . .	70
III.3.1	Méthodologie . . . . .	71
III.3.2	Résultats et discussion . . . . .	72
III.4	Conclusion . . . . .	76
<b>IV</b>	<b>Oxydation de l'eau en surface de CoOOH</b>	<b>81</b>
IV.1	Introduction . . . . .	81
IV.1.1	La surtension, témoin de l'efficacité d'un co-catalyseur . . . . .	81
IV.1.2	CoOOH comme co-catalyseur modèle de l'OER . . . . .	83
IV.1.3	Au delà du mécanisme à 1 site et 4 étapes . . . . .	84
IV.1.4	Tentatives de description de l'activité OER par un paramètre unique . . . . .	86
IV.2	Méthode . . . . .	87
IV.2.1	Détails calculatoires . . . . .	87
IV.2.2	Choix de la forme allotropique et de la surface de CoOOH . . . . .	88

---

IV.2.3 Construction de tous les intermédiaires possibles . . . . .	91
IV.3 Résultats du modèle CHE . . . . .	94
IV.3.1 Émergence de 3 familles de mécanismes . . . . .	94
IV.3.2 Comparaison énergétique des différents mécanismes . . . . .	95
IV.3.3 Désorption de O <sub>2</sub> : participation d'un troisième site? . . . . .	97
IV.4 Influence de la polarisation sur les résultats . . . . .	98
IV.4.1 Du métal au semi-conducteur : allure de la courbe de polarisation .	98
IV.4.2 Analyse de la polarisation de tous les intermédiaires . . . . .	99
IV.4.3 Résultats concernant le mécanisme OER . . . . .	100
IV.5 Inclusion des états de transition . . . . .	102
IV.5.1 Quels états de transition calculer? . . . . .	102
IV.5.2 Étude de la désorption de O <sub>2</sub> à charge nulle . . . . .	103
IV.5.3 Résultats finaux . . . . .	105
IV.5.4 Discussion : redéfinition de la surtension . . . . .	106
IV.6 Conclusion . . . . .	107
<b>V Photo-oxydation de biomasse : cas du glycérol</b>	<b>113</b>
V.1 Introduction . . . . .	113
V.1.1 La biomasse comme source d'hydrogène . . . . .	114
V.1.2 Un réactif cible : le glycérol . . . . .	115
V.2 Étude bibliographique . . . . .	116
V.2.1 État de l'art de la photo-oxydation du glycérol . . . . .	116
V.2.2 Étude thermodynamique de l'oxydation du glycérol . . . . .	117
V.2.3 Choix du co-catalyseur . . . . .	119
V.2.4 Choix du semi-conducteur . . . . .	120
V.3 Étude par DFT de produits d'oxydation du glycérol sur NiOOH : perspectives	120
V.3.1 État de l'art des études DFT . . . . .	120
V.3.2 Présentation du projet de recherche . . . . .	121
V.3.3 Choix de la surface de NiOOH . . . . .	122
V.4 Conclusion . . . . .	123
<b>VI Conclusion et perspectives</b>	<b>129</b>
<b>A Annexes</b>	<b>133</b>

---

# Abbréviations

BV, ou LUMO	Orbitale la plus Basse Vacante
CHE	Computational Hydrogen Electrode
CTE	Critère de Tolérance Énergétique
ddp	Différence de potentiel
DFT	Density Functional Theory
ERH	Électrode Réversible à Hydrogène
ESH	Électrode Standard à Hydrogène
GGA	Gaussian Gradient Approximation
GIEC	Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat
GTO	Gaussian-Type Orbital
HER	Hydrogen Evolution Reaction
HF	Hartree Fock
HO, ou HOMO	Orbitale la plus Haute Occupée
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
OER	Oxygen Evolution Reaction
PBC	Periodic Boundary Conditions
PCM	Polarisable Continuum Model
STH	Solar To Hydrogen
STO	Slater-Type Orbital
u.a.	unités arbitraires

# Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Tangui Le Bahers, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral. Tu as su m'accompagner à mes débuts en chimie computationnelle, pour plus tard me laisser l'autonomie nécessaire au passage statut d'étudiant vers celui de chercheur.

Je tiens aussi à remercier Pr. Jean-Sébastien Filhol et Dr. Frédéric Labat pour avoir accepté d'être rapporteurs ainsi qu'à Pr. Élise Dumont, Pr. Elena Baranova et Dr. Thomas Cottineau pour leur participation à mon jury.

Je suis également très reconnaissant à Carine Michel et Stephan Steinmann, mes "oncles" de thèse qui ont pris le temps de répondre à mes questions.

Merci à Angel, Pauline, Ruben, Masoud, Romain, Benjamin, à tous les collègues de l'équipe enseignante ainsi qu'aux étudiants agrégatifs

Également à Christian et Loïc pour toute l'aide informatique et le rattrapage des maladresses qui auraient pu me coûter cher.

Merci à Jason, Ronan et Florian pour avoir partagé la ligne de départ de cette aventure doctorale

On oublie souvent de les citer, mais je remercie Edwige, Marie-Françoise et Damien du secrétariat, pour avoir fait rentrer dans les cases mes lubies de voyages vacances/conférences.

Merci à la LIMuL, Swaggy Family, Feel The Draught, Tar'taraf, Qvalitet orkestar, Velcro brass band, Toute Première Fois, la Gralternative, la Fanfarovis, et Elektruks pour les quelques moments musicaux qui m'ont permis de souffler entre deux journées de thèse. Merci également à tous les amis militants d'Alternatiba pour avoir apporté d'autres réponses plus concrètes aux questionnements écologiques qui m'ont fait choisir ce sujet.

Merci et bravo à Pauline, Nadia, Solène, Sabine, Arthur, Pierre, Camille, Thomas, Alexis et Éric, pour avoir répondu à mon annonce de *crowd-working* et relu cet ouvrage avec une efficacité inégalée, et Camille et Louis du bureau des plaintes L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X pour m'avoir montré la voie de la mise en page.

Merci à ma famille, mes parents mon frère et tous les êtres qui m'ont précédé sans qui

tout cela n'aurait pas été possible. Merci pour ces repas de famille qui ont constitué le meilleur des exercices de vulgarisation.

# Chapitre I

## Introduction : la photodissociation de l'eau dans son contexte

La question aujourd'hui n'est plus d'éviter le changement climatique car ce dernier est déjà observé, mais de le limiter au maximum et de s'y adapter. Les applications de ce travail de thèse s'inscrivent dans le domaine de l'énergie et de l'environnement, qui sont au cœur du débat de société actuel. On peut citer le prix Nobel R. Smalley qui classe les problématiques d'énergie et d'environnement comme respectivement les 1<sup>er</sup> et 4<sup>e</sup> enjeux mondiaux,<sup>1</sup> ou encore une étude du *World Economy Forum* qui montre que le changement climatique est le principal enjeu de la génération actuelle.<sup>2</sup>

### I.1 Des problématiques énergétiques du XXI<sup>e</sup> siècle aux carburants solaires

Si les premières interrogations sur l'environnement apparaissent dès le XIX<sup>e</sup> siècle, le début de la volonté d'agir sur l'impact environnemental humain est marqué par la création du Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) en 1972, à l'origine du GIEC, le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat qui a publié cinq rapports d'évaluation entre 1990 et 2014, ainsi qu'un résumé à l'intention des décideurs politiques en 2018.

#### I.1.1 Rapport du GIEC 2018

Ce dernier rapport publié le 8 octobre 2018, confirme les conséquences désastreuses et irréversibles d'une augmentation de température globale de plus de 1,5 °C par rapport à l'ère préindustrielle (en prenant en compte qu'entre 1880 et 2012 la température du globe a

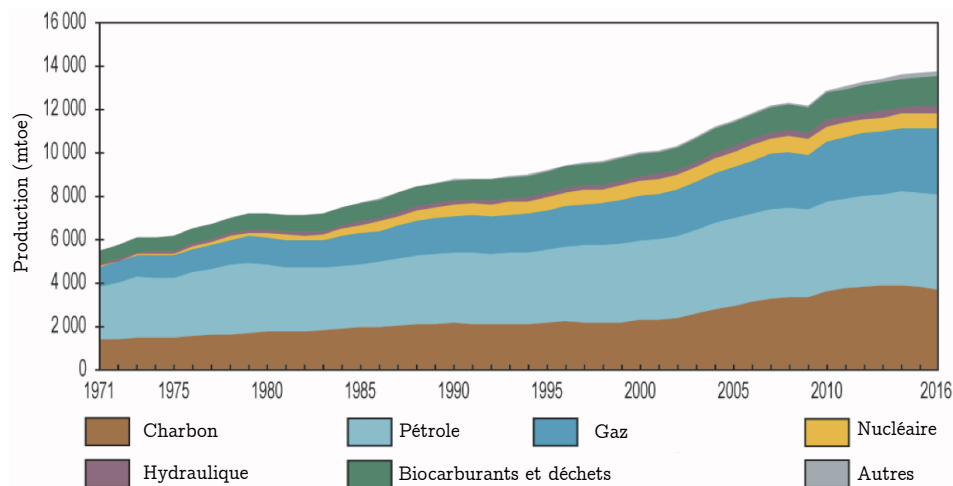


FIGURE I.1 – Production d'énergie primaire totale mondiale (en mégatonne équivalent pétrole *mtoe*) par combustible et par année. Tirée de [4].

déjà augmenté de  $0,85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Les grands accords internationaux liés au climat (Copenhague 2009 ou Paris 2015) ne sont pas assez contraignants pour que leurs engagements soient respectés, sachant que l'objectif de  $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  va demander un effort sociétal sans précédent dans l'histoire de l'humanité.<sup>3</sup> La préoccupation principale n'est donc plus aujourd'hui l'épuisement de réserves fossiles avec un pic de production toujours retardé<sup>4,5</sup> mais la limitation du réchauffement climatique, ce qui demande de laisser respectivement 80 %, 50 % et 30 % des sources de charbon, gaz et pétrole dans le sol.<sup>6</sup> Si l'on regarde l'évolution dans les productions de combustibles, on peut s'apercevoir de l'ampleur de l'enjeu (Figure I.1). Dans le modèle économique actuel, cette transition demande un abaissement urgent des coûts de production des énergies alternatives afin de les rendre compétitives.

De plus, si le remplacement des énergies fossiles ne se fait pas par choix dans les années à venir, il devra être fait par contrainte dans les décennies suivantes, car les ressources fossiles sont par nature limitées et leur épuisement arrivera un jour. Ainsi, quoi qu'il en soit les énergies renouvelables seront au cœur du monde de demain.

### I.1.2 Sources d'énergie renouvelable

Une énergie renouvelable est une énergie dont la source a un temps caractéristique de renouvellement naturel de l'ordre du temps caractéristique de consommation. Différentes sources d'énergies renouvelables sont présentées ici en commençant par les plus importantes à l'heure actuelle.

## **Biomasse**

Le bois est la première source d'énergie extra-corporelle utilisée par l'homme depuis la découverte du feu, et est restée la source principale jusqu'au XX<sup>e</sup> siècle où elle a été dépassée par le charbon puis par le pétrole. À l'heure actuelle se sont ajoutés à la source forestière l'agriculture, les résidus issus d'exploitation aquatique et les bio-déchets en général.<sup>7</sup> Il est important de distinguer la biomasse traditionnelle –désignant les sources boisées et résidus agricoles utilisés dans des mécanismes de combustion simples et peu efficaces, qui est généralement non renouvelable– de la biomasse moderne –correspondant à la production de carburant et d'électricité dans un contexte renouvelable.<sup>7,8</sup> Pour l'heure, si les pays développés produisent majoritairement de la biomasse renouvelable, ce n'est pas le cas des pays en développement, pour lesquels la part de production de biomasse est en grande partie traditionnelle.

La biomasse se démarque des autres sources d'énergies renouvelables par sa flexibilité d'utilisation : combustion pour produire de la chaleur ou de l'électricité, conversion en combustibles liquides (éthanol, biodiesel) ou gazeux (méthane) par des processus biologiques (digestion anaérobie) ou chimiques (pyrolyse, catalyse).

Enfin, la ressource en biomasse est limitée entre autre par la surface exploitable, et les conditions d'exploitation garantissant la durabilité.

## **Hydroélectricité**

Avec plus de 4000 TWh de production en 2016, l'énergie hydroélectrique se place loin devant les autres sources renouvelables d'électricité. Il s'agit aussi d'une des plus anciennes technologies de production électrique, qui profite d'un faible coût et d'une longue durée de vie.

Cependant, tout comme pour la biomasse, la ressource accessible est limitée en production. En effet, même si le potentiel énergétique est énorme, seule une faible partie peut être exploitée de façon durable et on ne peut espérer qu'une augmentation plafonnée à 0,5-1 TW soit le double de la production actuelle.<sup>9</sup> Ceci se traduit par une stagnation des productions mondiales, à l'exception de celle de la Chine.<sup>4</sup>

Il s'agit également d'une énergie très dépendante du territoire puisque seulement cinq pays se partagent plus de 50 % de la production hydroélectrique.<sup>10</sup>

## **Éolien**

La production éolienne est aujourd'hui très intéressante économiquement mais des problématiques de constructions écologiques et esthétiques s'ajoutent et la production est



également limitée à 2-6 TW d'énergie.<sup>11</sup> De plus, la grande variation des conditions de vent reste aujourd'hui le défaut majeur de cette technologie, ce sur quoi nous reviendrons à la partie I.1.4.

## Énergie solaire

L'énergie solaire est l'énergie renouvelable la plus prometteuse, la plus étudiée en recherche et la plus médiatisée, alors qu'elle ne constitue que 0,5 % de la production globale. Nous la détaillerons dans la section suivante.

### I.1.3 Les énergies solaires utilisées aujourd'hui

#### Disponibilité de la ressource solaire

La puissance rayonnante solaire reçue lors d'une journée ensoleillée (ce qui correspond à 1000 à 3000 h par an) est d'environ  $1000 \text{ W.m}^{-2}$ . Un calcul simple permet de se rendre compte de l'immensité de cette ressource : l'énergie solaire reçue par la surface de la terre en 13 min équivaut à la consommation mondiale en 1 an. C'est sur cette ressource potentielle que l'énergie solaire se démarque des autres : elle est 14 fois plus grande que l'énergie provenant du vent, et 140 fois plus grande que le potentiel énergétique de l'ensemble de la biomasse terrestre.

L'enjeu réside donc dans la conversion de cette énergie rayonnante en énergie utilisable par l'homme. Il existe à l'heure actuelle trois principaux modes de transformation de l'énergie solaire : le photovoltaïque, le solaire thermique et le solaire thermique à concentration (Figure I.2).

#### Photovoltaïque

Le solaire photovoltaïque est l'énergie ayant connu le plus fort taux de croissance parmi les énergies renouvelables ces dernières années, avec une augmentation d'un facteur de quasiment 100 de sa production entre 2005 et 2016.<sup>4,12</sup> Sur l'année 2017, la capacité solaire photovoltaïque installée a dépassé les augmentations cumulées des capacités nucléaires et fossiles,<sup>10</sup> ce qui constitue un renversement notable sachant qu'entre 2000 et 2016 l'exploitation du charbon a augmenté 20 fois plus que l'exploitation solaire.<sup>4,10</sup>

Cette explosion de production s'accompagne d'un effort de recherche tout aussi remarquable, ce qui fait aujourd'hui du photovoltaïque une des technologies renouvelables les plus matures.

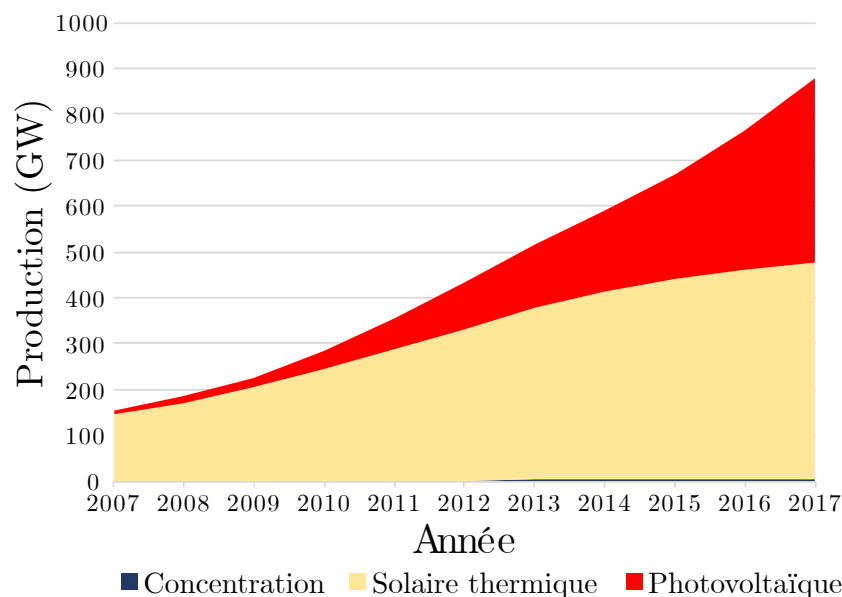


FIGURE I.2 – Évolution des productions des différentes sources d’énergie solaire entre 2007 et 2017. Données extraites de [10].

Les cellules à silicium constituent la première génération de cellules photovoltaïques. Elles ont été développées dans les années 60 et leur efficacité maximale plafonne à 25 % depuis les années 2000 (voir Figure I.4) malgré les recherches intenses et les efforts liés à la commercialisation. Il s’agit néanmoins aujourd’hui de la technologie la plus présente sur le marché, avec des cellules commerciales ayant un rendement entre 12 et 18 %. La nécessité d’un cristal extrêmement pur en fait un processus très énergivore à la fabrication, qui a été abaissé par le passage du silicium monocristallin au silicium polycristallin utilisé aujourd’hui dans la plupart des cellules solaires vendues. Le besoin de diminuer le coût de fabrication a mené à la seconde génération de matériaux photovoltaïques que constituent les couches minces. La perte en efficacité due à ce changement d’échelle est compensée par l’abaissement des prix et une plus grande facilité de mise en œuvre (cellules flexibles ou intégrées). Cependant, ces deux générations de cellules solaires souffrant d’une limitation théorique de rendement (appelée limite de Shottkey-Queisser) de 31-41 %, une grande partie de la recherche actuelle se concentre sur la troisième génération basée sur des technologies au delà de la jonction  $p-n$  simple.<sup>13</sup> On peut citer les cellules solaires à multiple jonction, les cellules solaires à colorant (DSSC), cellules organiques ou encore celles à perovskite.

L’avenir du photovoltaïque est donc prometteur en terme d’efficacité. En ce qui concerne le coût final, nous sommes aujourd’hui dans une période d’inversion avec le coût des énergies fossiles, les estimations prédisant à 2020 la période à partir de laquelle le photovol-

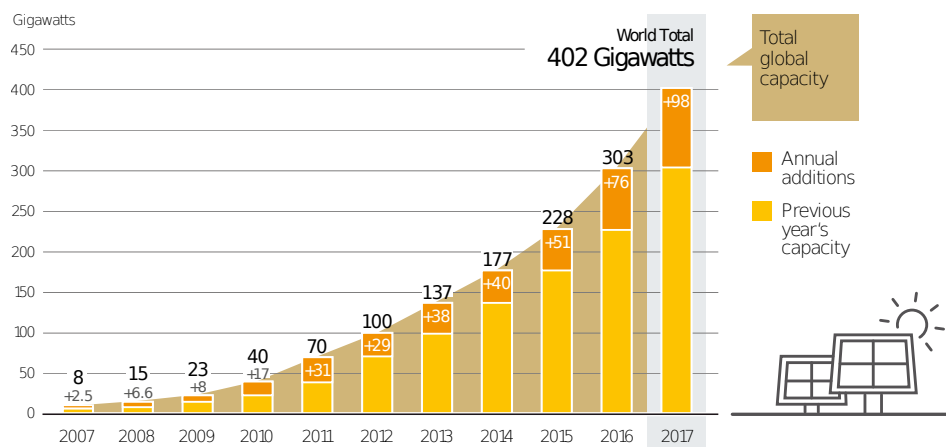


FIGURE I.3 – Capacité photovoltaïque globale et augmentation annuelle entre 2007 et 2017. Tirée de [10].

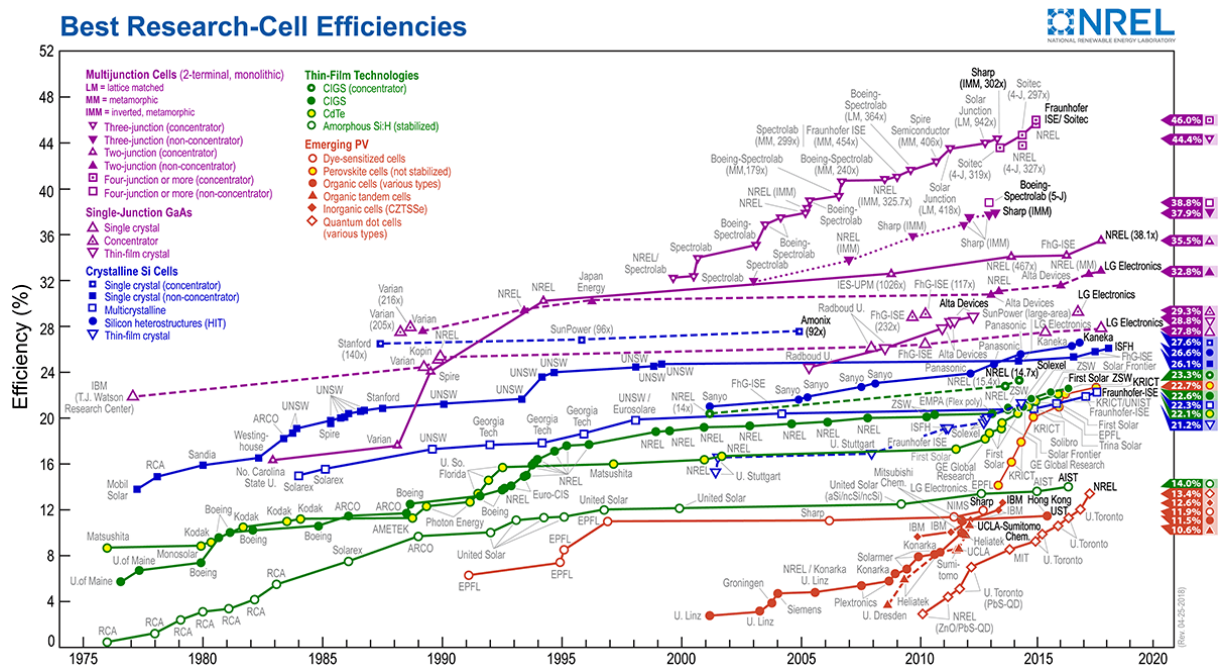


FIGURE I.4 – Évolution des meilleurs rendements photovoltaïques de 1976 à 2018. Tirée de [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov).

taïque sera la technologie la moins coûteuse.<sup>12</sup>

## Énergie thermique solaire et thermique solaire à concentration

L'énergie thermique solaire a été jusqu'à aujourd'hui le principal mode de production de l'énergie solaire. En effet il s'agit d'une technologie extrêmement simple : le rayonnement solaire transmet son énergie à un fluide caloporteur sous forme thermique. Cette énergie thermique peut à son tour être convertie en énergie électrique, ce qui est le cas dans les centrales solaires thermiques à concentration.

### I.1.4 Stockage et transport de l'énergie électrique

D'une part la société actuelle a un besoin quasi-constant d'énergie, ce qui est incompatible *a priori* avec les énergies électriques intermittentes comme l'éolien et le solaire. D'autre part, un secteur est sous-représenté dans l'utilisation d'énergies renouvelables (voir Figure I.5) : le transport, pour lequel le pétrole, liquide énergétiquement dense et facile à transporter, reste indétrônable à l'heure actuelle.

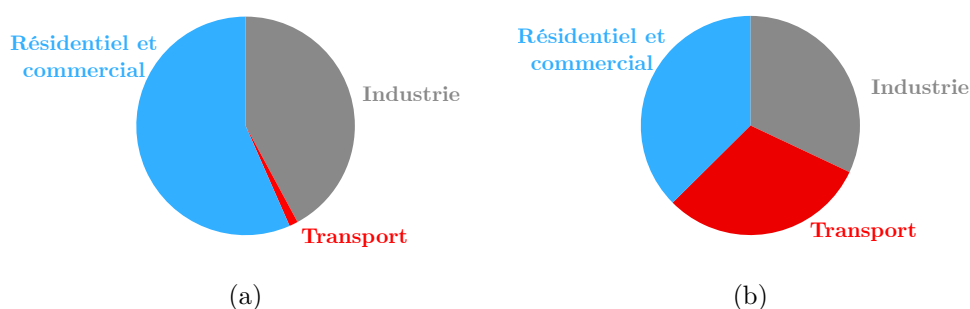


FIGURE I.5 – Répartition par secteur des consommations d'énergies renouvelables (a) et totales (renouvelable + non-renouvelable) (b). Données tirées de [4].

Autrement dit, si combler les 11TW de besoins énergétique mondiaux par des énergies renouvelables est envisageable grâce à l'immensité de la ressource solaire, les questions du stockage et du transport de ces énergies constituent aujourd'hui le chaînon manquant d'une transition complète. Concernant le stockage, deux paramètres principaux permettent de quantifier la qualité d'un système : l'efficacité énergétique, qui est le rapport entre la quantité d'énergie récupérée suite à un cycle stockage/déstockage sur la quantité d'énergie initialement investie dans le stockage, et l'autonomie caractérisée par le temps caractéristique de décharge d'une énergie stockée.

La Figure I.6 compare différentes méthodes de stockage envisagées au vu de ces deux paramètres. Passons en revue ces différentes méthodes :<sup>14</sup>

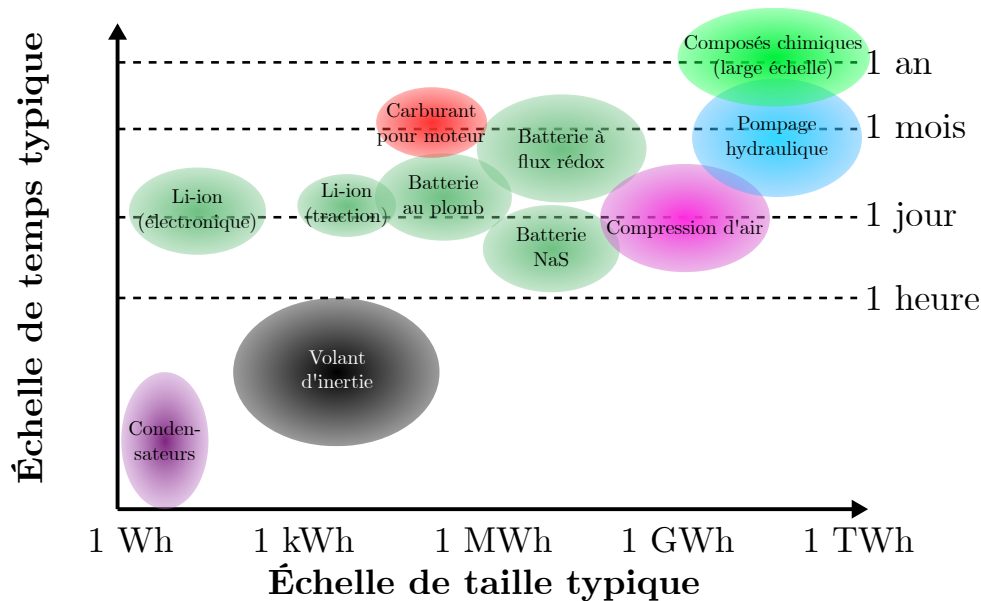


FIGURE I.6 – Différentes technologies de stockage d'énergie en fonction de leur puissance et du temps de décharge pour les plus grosses installations connues. Inspirée de [15].

### Stockage sous forme mécanique

Le stockage d'une énergie sous forme mécanique est la méthode la plus intuitive et applicable à large échelle. Elle est déjà utilisée depuis 40 ans pour le stockage d'énergie nucléaire. Il en existe différents types :

- Stockage par énergie gravitaire, dont les stations de transfert d'énergie par pompage (STEP) sont les principaux représentants. Son principe repose sur le pompage d'eau entre deux bassins à des altitudes différentes. Un principe gravitaire peut également être utilisé sur des masses solides (lests sur des treuils maritimes, trains sur une rampe etc). Les efficacités de cycle dépassent alors les 80 %, et cette technologie à elle seule constituait en 2016 98 % du stockage d'énergie dans le monde.<sup>15</sup>
- Stockage par compression de l'air (*Compressed Air Energy Storage* ou CAES).
- Stockage inertiel, fonctionnant à temps court et utilisé dans les moteurs, il consiste à stocker l'énergie sous forme cinétique et dispose d'une très bonne réactivité, mais souffre d'une décharge très rapide.

### Stockage sous forme thermique

Ce mode de stockage existe déjà dans les ballons d'eau chaude sanitaires, et son efficacité dépend de la capacité thermique du matériau utilisé ou encore l'isolation du système. Il permet généralement d'atteindre des efficacités entre 70 et 80 %.

## Stockage sous forme électrochimique

Le stockage d'électricité en énergie chimique via des batteries est à la fois le moyen le plus ancien et le plus commun aujourd'hui dans la vie de tous les jours. Son efficacité varie entre 60 et 80 %.<sup>15</sup> Les trois grands types de batteries utilisées aujourd'hui sont les batteries sodium-soufre et au plomb pour le stockage à large échelle et les batteries au lithium-ion pour le stockage à petite échelle. Contrairement aux formes de stockage d'énergie précédentes, les batteries (en particulier les batteries lithium-ion) font preuve d'une grande densité énergétique, ce qui élargit leur champ d'application au secteur du transport. Cependant cette forme de stockage d'énergie souffre de coûts de fabrication importants et de la disponibilité limitée de matières premières, ce qui constitue un frein majeur au remplacement des énergies fossiles.

## Stockage sous forme chimique : les carburants solaires

Le processus électrochimique peut être utilisé dans le but de produire et extraire des composés chimiques jouant le rôle de vecteur d'énergie, ce qui permet de s'affranchir du phénomène de décharge ainsi que stocker l'énergie de façon plus dense.

Deux approches principales sont à citer : la réduction électrochimique de l'eau ou de molécules à faible valeur ajoutée pour produire de l'hydrogène, et la réduction de  $\text{CO}_2$  pour produire du méthanol, du méthane ou encore d'autres hydrocarbures. Aujourd'hui le stockage sous forme d'hydrogène est plus prometteur que la réduction de  $\text{CO}_2$  qui n'a donné lieu à aucune réelle entrée sur le marché.<sup>10,16</sup> De plus, les autres vecteurs carbonés cités peuvent être obtenus par réaction entre l'hydrogène et le dioxyde de carbone (réaction de Sabatier).

Le cas de l'énergie solaire se prête particulièrement bien à la conversion sous forme chimique : on parle de carburants solaires. Il est à noter que la production électrochimique peut être remplacée par une réaction photo-électrochimique dans un système intégré (qui sera détaillé dans la section I.2.2) : les carburants solaires sont alors formés par photo-réduction (Figure I.7).

## I.2 L'hydrogène

### I.2.1 Généralités

Avec un contenu énergétique de  $122 \text{ kJ.g}^{-1}$ , soit 2,5 fois plus que les hydrocarbures, l'hydrogène est le plus prometteur des vecteurs chimiques d'énergie. De plus, il dispose

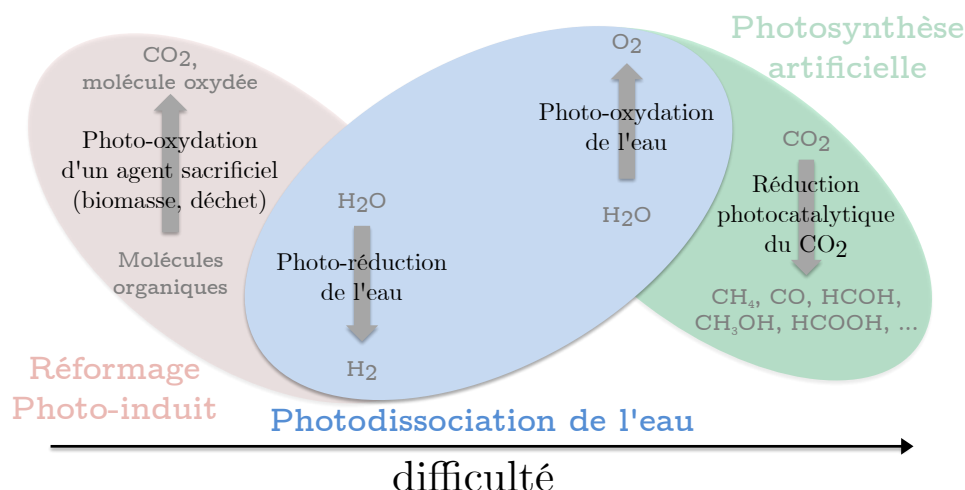


FIGURE I.7 – Différentes formes de carburants solaires, classés par difficulté de réalisation.

d'une technologie d'accueil déjà bien développée : aujourd'hui des projets de commercialisation de véhicules à hydrogène (vélos, bus, voitures) fleurissent, avec la maturation de la pile à combustible permettant de restituer l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique.

Cependant l'hydrogène est ce qu'on appelle une énergie finale, car il n'est pas disponible à l'état naturel. Discuter de sa viabilité énergétique et environnementale implique donc forcément de prendre en compte son mode de production. L'hydrogène est souvent présenté dans les médias comme vecteur d'énergie verte, à tort car à l'heure actuelle 96 % de l'hydrogène est issu de ressources fossiles.<sup>17</sup> L'hydrogène ne sera une solution renouvelable que si sa production fait appel à des sources renouvelables.

## I.2.2 Modes de production d'hydrogène et coûts

### Coûts actuels de production d'hydrogène

Dans la Figure I.8 qui présente différents coûts de production de l'hydrogène, on peut voir que l'origine influe grandement sur le coût final. Le prix de l'hydrogène produit à partir d'hydrocarbures est relativement bas car indexé sur le prix des combustibles fossiles, et car la technologie de production est très développée. Cet hydrogène est utilisé dans des procédés chimiques comme la synthèse de l'ammoniac ou le raffinage du pétrole, et ne présente pas d'application dans le secteur du transport puisque la forme d'hydrocarbure y est déjà parfaitement adaptée. Il permet toutefois de définir un critère de prix pour que l'hydrogène renouvelable devienne compétitif. Il est à noter que l'hydrogène provenant de la biomasse est économiquement intéressant, il est produit par processus biologique ou

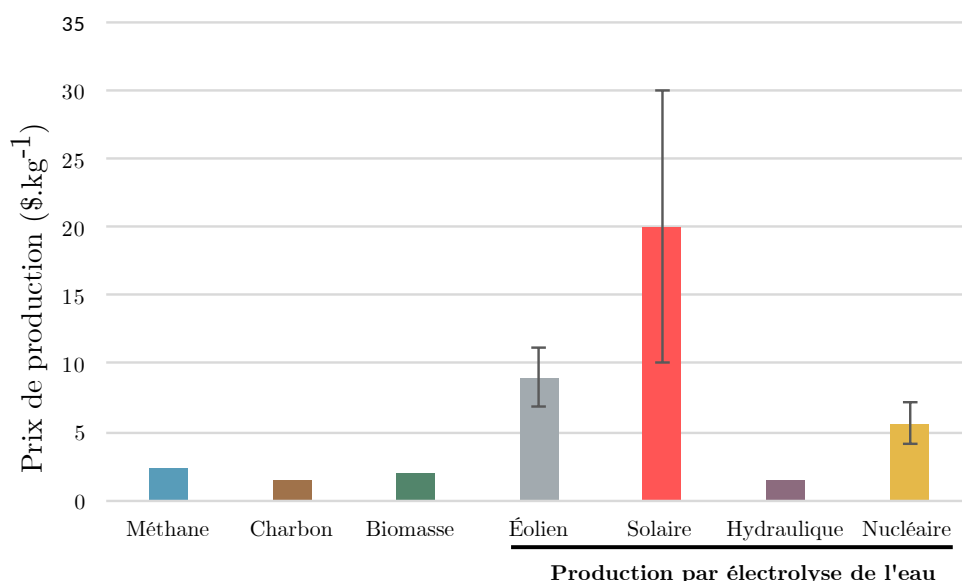


FIGURE I.8 – Prix de production de l'hydrogène en fonction de la source utilisée. Données tirées de [17].

thermochimique.<sup>17–19</sup> Concernant le reste des énergies renouvelables, mis à part le secteur hydraulique grâce à son coût de production électrique remarquablement faible,<sup>12</sup> un développement technologique conséquent est nécessaire pour rendre la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau rentable. Nous détaillerons dans la suite le cas solaire, dont l'objectif ambitieux est une réduction de coût d'un facteur 7 à 10.<sup>17,20</sup>

### Perspectives pour la production solaire d'hydrogène

Différentes perspectives s'offrent à nous pour porter le projet d'hydrogène solaire à maturité :

- Améliorer les rendements photovoltaïques (tout en diminuant les coûts) : comme mentionné en section I.1.3, il s'agit d'un domaine qui bien qu'assez récent, est remarquablement développé. On ne peut pas en attendre une amélioration considérable.
- Améliorer l'efficacité de l'électrolyse de l'eau : bien qu'il s'agisse d'un processus observé depuis les prémices de l'électrochimie,<sup>21</sup> des progrès dans la compréhension et le développement d'électrolyseurs plus efficaces et moins coûteux continuent à être d'actualité.<sup>17</sup>
- Utiliser un vecteur d'énergie intermédiaire autre que l'électricité. On peut citer la production thermochimique d'hydrogène.<sup>18,22</sup>
- Ne pas utiliser d'intermédiaire et convertir l'énergie solaire en énergie chimique directement. Cette solution, parfois nommée "photosynthèse artificielle", est considérée



comme le "Graal" de la photocatalyse, mais aucune mise en œuvre satisfaisante n'a été reportée à l'heure actuelle, les rendements observés étant de l'ordre de 0,5 %.<sup>18</sup>

Cette dernière solution peut se faire à deux niveaux, d'une part la photo-électrocatalyse qui consiste à utiliser des électrodes photo-actives dans le but de s'affranchir d'un générateur de tension, et d'autre part la photocatalyse directe qui consiste à utiliser un matériau unique capable de générer  $H_2$  et  $O_2$  *in situ* en présence d'eau et d'irradiation solaire. Le tableau I.1 présente leurs avantages et inconvénients au vu du système combiné photovoltaïque+électrolyse.

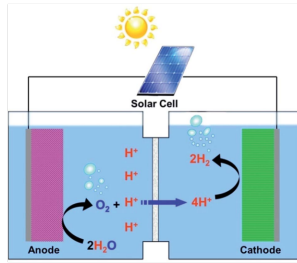
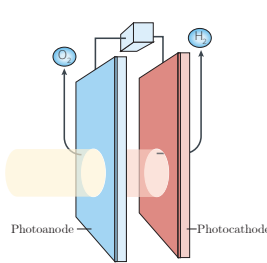
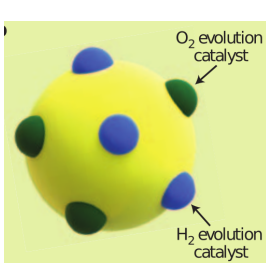
	Photovoltaïque + électrolyse	Photo-électrocatalyse (avec circuit externe)	Photocatalyse directe (sans circuit externe)
			
Avantages	Technologies déjà développées, bonnes efficacités (jusqu'à 12 %) Pas de contact semi-conducteur - électrolyte.	Contrôle de la photocatalyse par mesure du courant. Meilleur rendement théorique.	Simplicité du système (absence de circuit externe) plus grande surface spécifique.
Inconvénients	Complexité du système, coûts.	Manque de maturité pour le moment.	Manque de maturité pour le moment - Séparation $H_2$ et $O_2$ .

TABLE I.1 – Avantages et inconvénients des trois moyens de production solaire d'hydrogène.

Dans la suite, nous nous intéresserons à la compréhension du phénomène photodissociation de l'eau, et nous verrons que la différence entre photocatalyse et photo-électrocatalyse est principalement une question de mise en œuvre car les mécanismes mis en jeu sont très similaires.

### I.2.3 Critères pour caractériser l'efficacité de la photodissociation de l'eau

Avant de comparer différentes méthodes et différents catalyseurs, il est important de donner une définition claire et universelle de l'efficacité de la photodissociation de l'eau.

Dans le cas de la conversion photovoltaïque, l'efficacité est simplement le rapport de la puissance électrique obtenue par la puissance lumineuse reçue. Ici, l'énergie étant stockée sous forme chimique, l'efficacité que nous considérerons, appelée STH (*Solar to Hydrogen*), est définie par le rapport :<sup>23</sup>

$$\text{STH} = \frac{\text{taux de production molaire de H}_2 \times \text{Énergie contenue dans 1 mole de H}_2}{P_{\text{lumineuse incidente}}} \quad (\text{I.1})$$

## I.3 Mécanisme de la photodissociation de l'eau

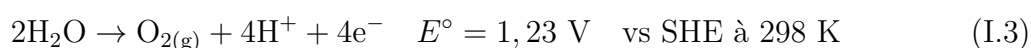
### I.3.1 Généralités

#### La réaction de dissociation de l'eau

La dissociation de l'eau est sa décomposition en dioxygène et en dihydrogène :



L'enthalpie libre de cette réaction est de  $286 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ce qui est trop élevé pour envisager une réalisation thermique, d'où le développement de la voie électro et photo-électrocatalytique. Il s'agit en effet d'une dismutation que l'on peut décomposer en deux demi-réactions d'oxydation de l'eau et réduction du proton :



Au delà de l'aspect thermodynamique, ces réactions présentent des barrières cinétiques. L'utilisation de catalyseurs est indispensable et la recherche et l'amélioration de catalyseurs est au cœur de l'enjeu actuel de développement de la dissociation de l'eau.

Il faut rappeler ici que le but est de former du dihydrogène, ce qui est le rôle de la demi-équation I.4. La demi-réaction I.3 a pour fonction de fournir la réaction nécessaire à régénérer les électrons et les protons consommés par I.4. La demi-réaction I.3 peut être remplacée par l'oxydation d'un autre composé, que l'on appellera combustible. L'utilisation d'un combustible permet d'abaisser la barrière électrochimique (voire cinétique) de la réaction, mais on ne parlera plus alors de photodissociation de l'eau mais de reformage photo-induit (voir Figure I.7). Ce point sera abordé dans le chapitre V.

## Mécanisme général

Le mécanisme général de la photodissociation de l'eau est présenté Figure I.9. Le photocatalyseur est constitué d'un semi-conducteur et de co-catalyseurs. En effet, convertir l'énergie lumineuse et catalyser efficacement la réaction à la surface sont des fonctions de nature très différentes, et malheureusement les semi-conducteurs aux propriétés optiques intéressantes sont généralement de mauvais catalyseurs. L'ajout d'un catalyseur supplémentaire en surface du semi-conducteur (appelé co-catalyseur) permet de pallier à ce problème.

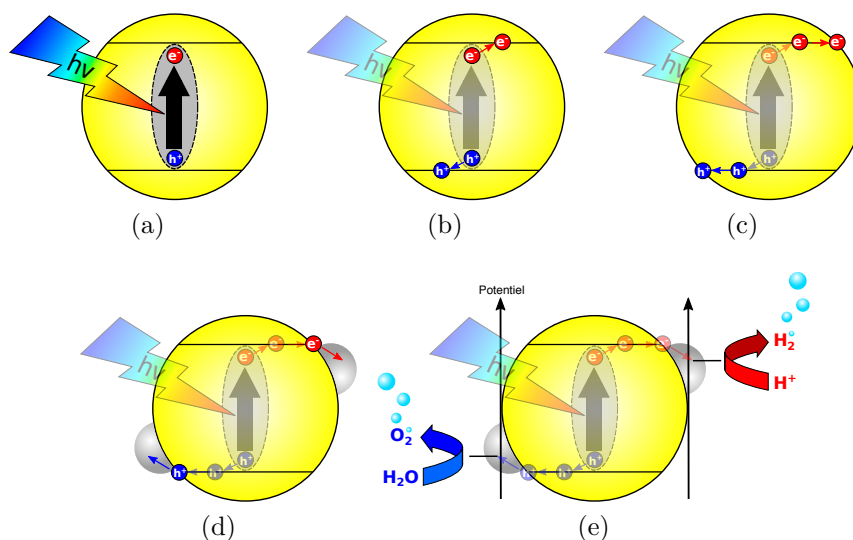


FIGURE I.9 – Différentes étapes de la photodissociation de l'eau par un semi-conducteur unique associé à un co-catalyseur.

Le processus de photodissociation de l'eau se déroule suivant les étapes suivantes :

- (a) Absorption d'un photon par le semi-conducteur qui mène à la création d'une paire électron-trou appelée exciton.
- (b) Dissociation de l'exciton, permettant d'avoir des charges mobiles.
- (c) Diffusion des charges vers la surface.
- (d) Transfert de charge entre le semi-conducteur et le co-catalyseur.
- (e) Réaction chimique catalysée en surface de co-catalyseurs : les porteurs de charge en surface modifient le potentiel électrochimique apparent, de façon à permettre les deux demi-réactions électrochimiques d'oxydation de l'eau (notée OER pour *Oxygen-Evolution Reaction*) et de réduction de l'eau (notée HER pour *Hydrogen-Evolution Reaction*).
- (f) Diffusion des espèces chimiques en solution.

Chaque étape doit se faire avec un rendement aussi grand que possible pour espérer obtenir un catalyseur efficace. Ceci impose au semi-conducteur et au co-catalyseur des propriétés que nous détaillerons dans les sections suivantes.

### I.3.2 Présentation des propriétés associées à chaque étape

#### (a) Absorption de lumière et bandgap

Pour pouvoir convertir l'énergie lumineuse du soleil il faut avant tout s'intéresser au spectre solaire, à savoir la distribution de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde. Celle ci est présentée Figure I.10, et montre que la zone d'intérêt est le domaine du visible, du proche-UV et du proche-IR.

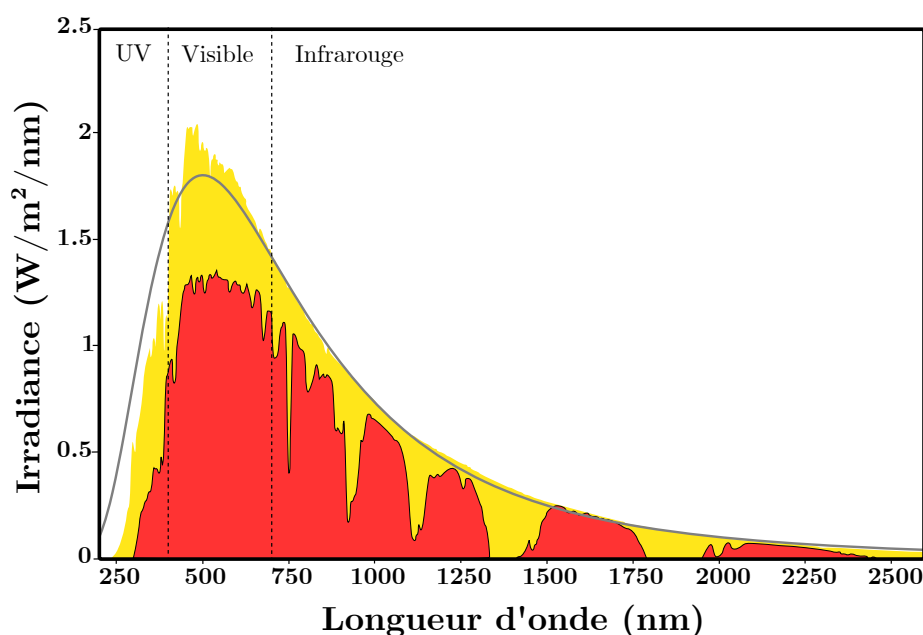


FIGURE I.10 – Spectre d'irradiance solaire au sommet de l'atmosphère (appelée AM0, en jaune) et au niveau de la mer (appelée AM1.5, en rouge). La courbe noire représente le spectre d'un corps noir à 5 800 K.

L'interaction lumière-matière qui nous intéressera ici sera donc une absorption UV-visible, qui induira une transition électronique d'un état fondamental vers un état électronique excité. Cette conversion d'énergie est à la base de la photochimie : dans le cas d'un atome ou d'une molécule, l'absorption de lumière UV-visible peut entraîner une transition électronique des orbitales occupées vers les orbitales vacantes. Dans le cas d'un solide, les orbitales atomiques du grand nombre d'atomes qui interagissent entre eux donnent lieu à

des continuums de niveaux d'énergie, appelés bandes d'énergie (voir Figure I.11).

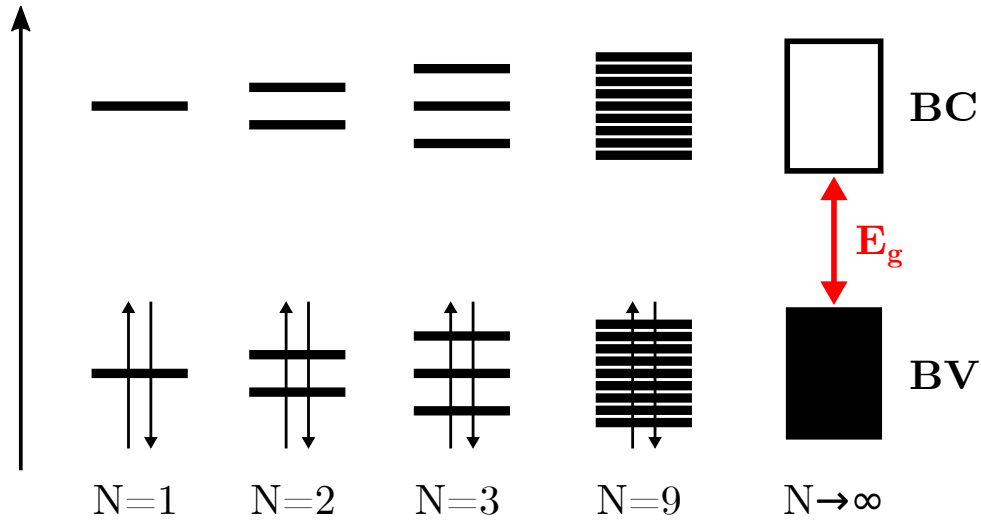


FIGURE I.11 – Évolution de la structure électronique d'un système en fonction du nombre d'atomes qui le compose.

Par analogie avec le cas moléculaire, un solide est optiquement actif si une transition entre une bande occupée et une bande vacante est possible. Dans un semi-conducteur, la bande occupée de plus haute énergie, appelée bande de valence (et notée BV), est séparée de la bande vacante de plus basse énergie, appelée bande de conduction (notée BC), par une bande interdite dont la largeur  $E_g$  (appelée "gap"<sup>i</sup> ou "bandgap") est de l'ordre de l'électron-volt (noté eV dans la suite,  $1\text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}\text{ J}$ ). Cette absorption s'accompagne de la promotion d'un électron de la BV vers la BC, ce qui laisse une lacune électronique, appelée trou (noté  $h^+$ ), dans la BV. Dans le domaine des semi-conducteurs, on appelle de manière générique porteurs de charge les électrons et les trous. L'état liant associé à l'électron et au trou est appelé exciton et son comportement sera détaillé dans la section suivante.

Ainsi, le bandgap d'un semi-conducteur détermine l'énergie minimale d'un photon nécessaire à l'absorption. Si un rayonnement d'énergie plus grande que le bandgap pourra être absorbé, le surplus d'énergie sera toutefois perdu sous forme de désexcitation non radiative, qui abaisse l'énergie de l'électron photo-excité à l'énergie du bas de la BC. Un compromis doit donc être fait entre un bandgap grand qui permet d'absorber moins de photons et un bandgap petit qui permet d'absorber plus de photons mais donne des porteurs de charge moins énergétiques. Cet effet est la composante principale de la limite théorique de Shockley-Queisser qui fixe à 33,8 % l'efficacité maximale d'une cellule photovoltaïque utilisant un absorbeur simple, valeur atteinte pour un bandgap à 1,34 eV

i. Nous reviendrons sur les différentes définitions du gap dans le chapitre suivant

(voir Figure I.12).<sup>24</sup> Nous retiendrons ici que plus le bandgap est proche de 1,34 eV, plus l'efficacité de la conversion d'énergie solaire sera grande.

Cependant, dans le domaine de la photodissociation de l'eau, une contrainte supplémentaire est à considérer : le haut de la BV doit être suffisamment bas en énergie pour que les trous puissent catalyser la demi-réaction OER, et le bas de la BC doit être suffisamment haut en énergie pour que les électrons puissent catalyser la demi-réaction HER. Bien que ce critère porte sur la position des bandes (cf section I.3.2), nous pouvons en dériver une contrainte sur le bandgap (nécessaire mais pas suffisante) : la différence de potentiel  $\Delta V = V_{h+} - V_{e-}$  induite par l'électron et le trou est liée à leur différence d'énergie  $\Delta E = E_{e-} - E_{h+}$  par la relation  $\Delta E = e \cdot \Delta V$ . Ainsi, à 298 K le bandgap doit être théoriquement supérieur à 1,23 eV pour permettre les réactions OER et HER (voir équations I.3 et I.4), mais en pratique il faut ajouter à cette valeur les pertes entropiques dues au rayonnement du corps noir et aux recombinaisons (*i.e.* les autres composants de la limite de Shockley-Queisser),<sup>25</sup> ainsi que les surtensions issus des barrières cinétiques des réactions OER et HER sur lesquels nous reviendrons dans la section I.3.2. Au final, il est communément reconnu qu'un semi-conducteur adapté à la photodissociation de l'eau devra présenter un bandgap d'au moins 1,8 eV.<sup>26,27</sup> Une étude de Pinaud *et. al.* a estimé le rendement maximal STH en fonction du bandgap (voir Figure I.12), montrant un rendement maximal de 11,2 %, atteint pour un bandgap de 2,26 eV. Contrairement à la limite de Shockley-Queisser, ce rendement peut être sujet à augmentation si de meilleurs co-catalyseurs sont développés à l'avenir, abaissant la surtension.

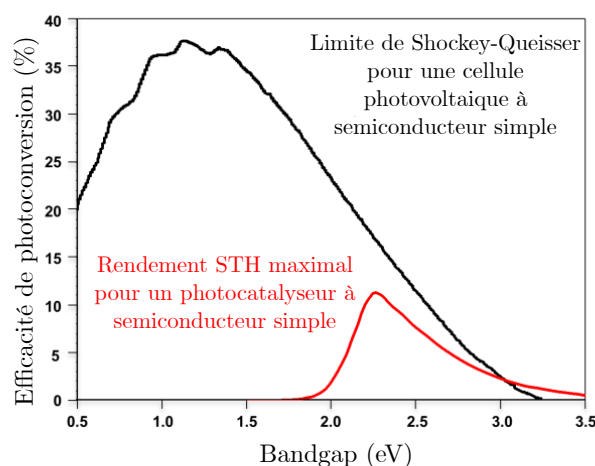


FIGURE I.12 – Comparaison entre la limite de Shockley-Queisser et le maximum d'efficacité STH . Tirée de [27].

Enfin, cette limitation peut être contournée en combinant l'action de plusieurs semi-conducteurs, absorbant à des longueurs complémentaires du spectre solaire. En photoca-

talyse, on parle de cellule tandem lorsqu'une photo-anode et une photo-cathode seront tous deux responsables de la génération de charges. Dans ce cas, des semi-conducteurs ayant un bandgap plus faible pourront être utilisés et le rendement STH augmenté théoriquement jusqu'à 41 %, <sup>27</sup> et deux photons seront nécessaires à la génération d'un électron et un trou actifs (Figure I.13)

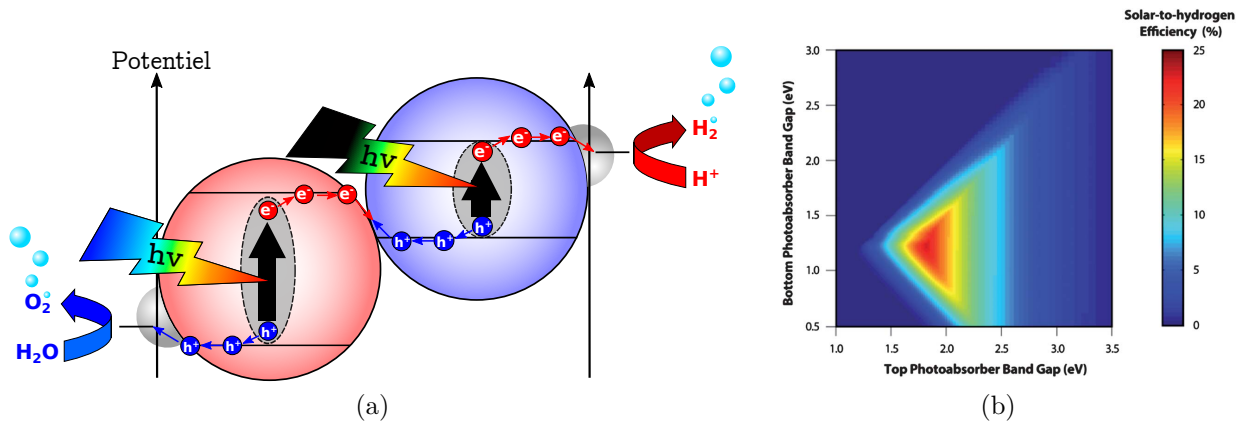


FIGURE I.13 – (a) Schéma d'une cellule tandem pour la photodissociation de l'eau. (b) Rendement STH d'un photocatalyseur tandem en fonction des bandgaps des deux semi-conducteurs. Tirée de [27].

À l'heure actuelle, un grand nombre de semi-conducteurs a été étudié, appartenant à différentes familles, comme les oxydes, oxynitrides, chalcogénures, polymères carbonés, nitrures de carbones, ou encore les semi-conducteurs III-V. <sup>28,29</sup> La Figure I.14 présente les bandgaps et positions des bandes des semi-conducteurs les plus prometteurs. D'autres méthodes de capture de photons sont également étudiées, utilisant le greffage de colorants moléculaires <sup>30</sup> ou encore l'effet plasmonique. <sup>31</sup>

## (b) Dissociation de l'exciton et constante diélectrique

L'absorption de lumière par un semi-conducteur mène à la promotion d'un électron du haut de la bande de valence vers la bande de conduction. La lacune générée par l'électron dans la bande de valence aura un comportement similaire à celui d'une particule fictive ayant une charge positive, appelée trou d'électrons ou trou en physique du solide. Il en résulte une interaction coulombienne entre l'électron et le trou, et l'ensemble électron-trou en interaction constitue une quasi-particule appelée exciton.

Si cette particule peut présenter une certaine mobilité (son libre parcours moyen avant recombinaison étant de l'ordre de 50 nm), il convient de la dissocier rapidement pour éviter la recombinaison de l'électron et du trou ce qui conduirait à la perte de l'énergie du

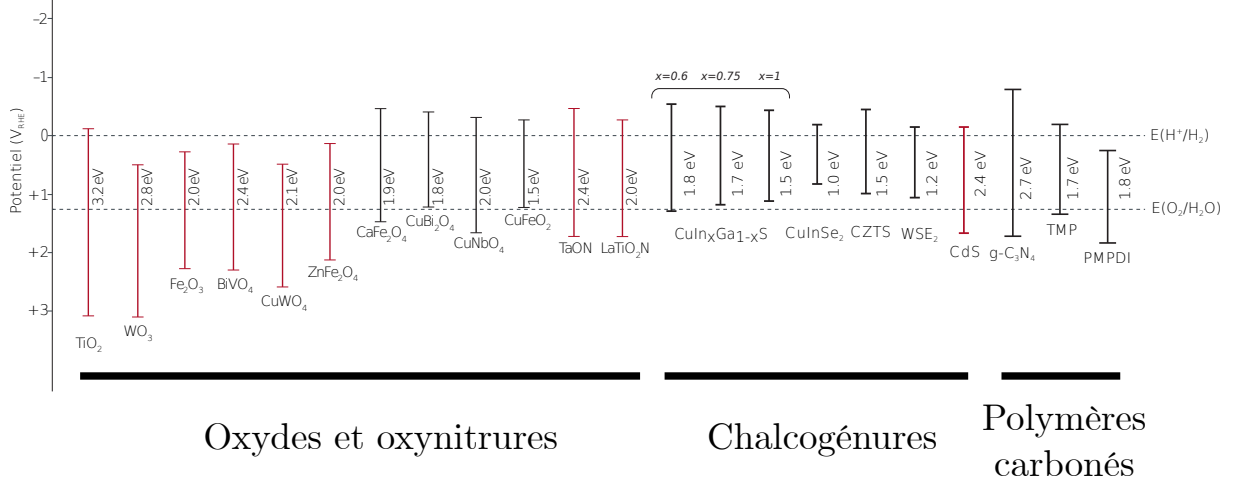


FIGURE I.14 – Bandgaps et positions de bandes de différents semi-conducteurs. TMP et PMPDI désignent respectivement la 5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-tris(2,4,6-triméthylphenyl)porphyrine et la N,N'-bis(phosphonométhyl)-3,4,9,10-pérylènediimide.<sup>29</sup>

photon absorbé. L'énergie de cette dissociation est appelée énergie de liaison de l'exciton et notée  $E_b$ . Pour limiter les risques de recombinaisons, la dissociation doit être rapide et donc l'énergie  $E_b$  inférieure à l'énergie d'agitation thermique ( $\sim 25$  meV à température ambiante).

En physique des semi-conducteurs, on décrit les porteurs de charge comme des particules libres équivalentes ayant une masse effective  $m^*$ . Dans ce contexte, l'Hamiltonien du système peut être assimilé à celui de l'atome d'hydrogène, ce qui constitue le modèle de Mott-Wannier.<sup>32</sup> Les niveaux d'énergie d'un exciton s'écrivent alors sous la forme :

$$E_{\text{exciton}} = -\frac{\mu e^4}{2h^2 \varepsilon^2} \frac{1}{n^2}, \quad n \text{ entier}, \quad (\text{I.5})$$

avec  $\mu$  la masse réduite  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{e^-}^*} + \frac{1}{m_{h^+}^*}$ , et  $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$  la permittivité diélectrique.  $m_{e^-}^*$  et  $m_{h^+}^*$  sont les masses effectives de l'électron et du trou. L'énergie de liaison de l'exciton s'écrit alors :

$$E_b = -E_H \frac{\mu}{\varepsilon_r^2} \quad (\text{I.6})$$

avec  $E_H = -13,6$  eV.

On retrouve dans cette équation que pour minimiser cette énergie il faut :

- Maximiser la constante diélectrique  $\varepsilon_r$ . Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'une constante diélectrique élevée permet un plus grand écrantage de l'interaction coulombienne. Les semi-conducteurs dont la constante diélectrique est de l'ordre de 10 présentent généralement des excitons larges délocalisés sur plusieurs mailles, et



d'énergie de liaison de l'ordre de 25 meV.

- Minimiser la masse réduite, soit la masse effective de l'électron et du trou. Une faible masse effective donne une grande délocalisation de charge.

Ainsi, il apparaît que la masse effective et la constante diélectrique sont les grandeurs pertinentes pour caractériser l'énergie de liaison de l'exciton.

Lorsqu'un champ électrique  $\mathbf{E}$  est appliqué sur un matériau diélectrique, un champ électrique induit  $\mathbf{D}$  apparaît. Ces deux champs sont liés par la permittivité  $\varepsilon$  qui dépend de la constante diélectrique  $\varepsilon_r$ .

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad (\text{I.7})$$

Cette constante diélectrique représente la capacité d'un matériau diélectrique à écranter le champ électrique externe en faisant apparaître une polarisation. La polarisation provient de la réorganisation de la densité électronique mais aussi du mouvement des ions qui constituent le matériau. On écrira :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty + \varepsilon_{vib} \quad (\text{I.8})$$

avec  $\varepsilon_\infty$  la constante diélectrique induite par la densité électronique et  $\varepsilon_{vib}$  la constante diélectrique induite par le mouvement des ions.

La constante diélectrique peut être déterminée expérimentalement par plusieurs méthodes, la plus commune étant d'effectuer des mesures de capacitance en plaçant le milieu diélectrique entre deux contacts métalliques. Nous verrons au chapitre suivant comment elle peut être estimée théoriquement.

Enfin, dans le cas d'un champ non stationnaire, la réponse du matériau dépend de la fréquence du champ. La permittivité s'écrira alors sous la forme d'une fonction complexe de cette fréquence. Son expression permettra de déterminer le spectre d'absorption d'un matériau, sur quoi nous reviendrons à la section II.4.1.

### (c) Mobilité des charges

Le déplacement des porteurs de charge vers l'interface catalyseur/électrolyte est nécessaire au bon déroulement de la photocatalyse.

Le transport peut se faire par l'action d'un champ électrique, comme dans le cas d'une jonction  $p - n$  : l'alignement des niveaux de Fermi à l'interface crée un déplacement de charges qui induit un champ électrique, responsable de la séparation et mobilité des charges.

Dans le cas des matériaux nano-structurés, la distance à parcourir par les porteurs

de charge est réduite et le mode de transport prédominant est le transport diffusif lié à l'énergie thermique des porteurs de charge.<sup>33</sup> La mobilité d'un porteur de charge est alors gouvernée par la loi de Fick et caractérisée par le coefficient de diffusion  $D$ . On peut exprimer ce coefficient  $D$  à l'aide de la relation d'Einstein (équation I.9)

$$D = \frac{k_B T}{e} \cdot \mu \quad (\text{I.9})$$

avec  $\mu$  la mobilité d'un porteur de charge (en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ ), qui est définie. On peut montrer que la mobilité d'un porteur de charge peut être reliée à sa masse effective  $m^*$  :

$$\mu = e \frac{\tau}{m^*}, \quad (\text{I.10})$$

avec  $e$  la charge élémentaire, et  $\tau$  le temps de collision qui est une grandeur phénoménologique.

Contrairement au choix du bandgap pour lequel un critère théorique pouvait être dressé, il faudra dans le cas de la mobilité définir des critères empiriques : si on s'intéresse aux semi-conducteurs couramment utilisés pour des applications photovoltaïques, ils présentent des mobilités de plus de  $10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$  et des masses effectives inférieures à  $0,5m_e$ .<sup>34</sup>

#### (d) Transfert de charge aux interfaces et positions des bandes

Cette étape est au cœur de la problématique de photodissociation de l'eau car c'est à ce niveau que la photo-électrocatalyse directe se démarque de la voie indirecte photovoltaïque + électrocatalyse. L'interface entre le semi-conducteur et le co-catalyseur doit permettre le transfert de charges, évitant ainsi l'accumulation de charges dans le semi-conducteur qui peut donner lieu à des recombinaisons entre les électrons et les trous.

Dans le cas d'un semi-conducteur activé par la lumière, le niveau de Fermi donne lieu à deux quasi-niveaux de Fermi effectifs  $E_{F,e}$  et  $E_{F,h}$  (Figure I.15). La position de ces niveaux est régie par les équations I.11 et I.12 :

$$E_{F,e}^* = E_{BC} - k_B T \ln\left(\frac{N_{eff,BC}}{n_e}\right) \quad (\text{I.11})$$

$$E_{F,h}^* = E_{BV} + k_B T \ln\left(\frac{N_{eff,BV}}{n_h}\right) \quad (\text{I.12})$$

où  $E_{BC}$  et  $E_{BV}$  sont respectivement les énergies du bas de la BC et du haut de la BV,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $N_{eff,BC}$  et  $N_{eff,BV}$  les densités d'états de la bande de conduction et de valence,  $n_e$  et  $n_h$  les concentrations d'électrons et de trous.

Les valeurs de  $N_{eff}$  sont généralement autour de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [35] et celles de  $n$  autour de  $10^{17}$ - $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [36].  $k_B T$  étant faible devant le bandgap, les quasi-niveaux de Fermi seront très proches des extremums des bandes de valence et conduction. On pourra alors relier les positions des bandes de conduction aux potentiels effectifs en surface du semi-conducteur activé, supposé proche du potentiel à l'interface co-catalyseur/électrolyte qui nous intéressera pour l'étape suivante.

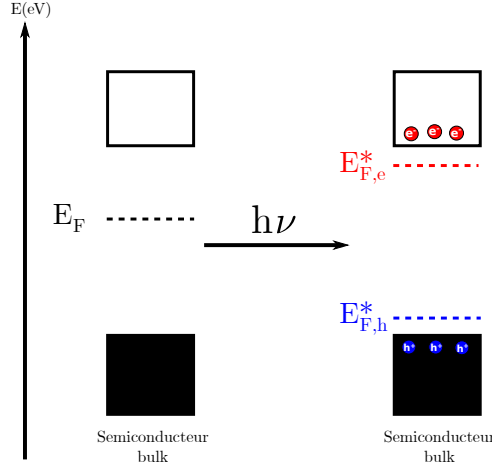


FIGURE I.15 – Quasi-niveaux de Fermi  $E_F^*$ .

De plus, la jonction entre un semi-conducteur et un co-catalyseur implique un transfert de charge qui donnera lieu à une courbure de bandes du semi-conducteur à l'interface. Cette courbure de bandes est très difficile à estimer car cela demanderait une modélisation explicite de l'interface réelle qui est généralement mal connue, et ce pour chaque couple semi-conducteur-co-catalyseur considéré.

Dans le cadre de cette thèse, nous n'explicitons pas les quasi-niveaux de Fermi ni les effets de courbure de bande. La condition pour pouvoir réaliser un transfert de charge sera obtenue en étudiant les positions absolues des BV et BC du semi-conducteur bulk. Autrement dit, la condition sur le bandgap du semi-conducteur n'est pas suffisante pour assurer la photodissociation de l'eau : il faudra que les positions du haut de la BV et du bas de la BC soient de part et d'autre des barrières d'oxydation et de réduction de l'eau. Par exemple, les semi-conducteurs  $\text{WO}_3$  et  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  de la Figure I.14 ont un bandgap convenable, mais ne sont pas aptes à provoquer l'oxydation et la réduction de l'eau simultanément.

La détermination des positions des bandes BC et BV relativement aux potentiels d'oxydation et réduction de l'eau est une tâche délicate, autant expérimentalement que théoriquement. Pour pouvoir déterminer et comparer les positions énergétiques des bandes, il faudra introduire une référence dans le système. Pour ce faire, la périodicité tridimension-

nelle devra être brisée pour créer une interface. L'interface la plus évidente est l'interface solide/vide. Dans ce cas, le niveau de Fermi de référence est l'énergie de repos d'un électron dans le vide. Pour relier la position absolue des bandes aux potentiels électrochimiques, il reste à faire le lien avec l'électrode standard à hydrogène (ESH) qui définit l'origine des potentiels. Le potentiel absolu de cette électrode est connu, il est de 4,44 V à 25 °C. La position absolue des bandes s'écrira alors :

$$E_{abs} = E_{bulk} - (E_{fermi}(vide)) - 4,44 \text{ eV} \quad (\text{I.13})$$

La position d'une bande dépend fortement des propriétés de la surface formée lors de sa détermination. L'orientation de la surface devra donc être choisie précautionneusement. De plus la surface obtenue est souvent loin d'être fidèle à la surface réelle, qui présente souvent des reconstructions et n'est pas exposée au vide mais à un co-catalyseur ou à un solvant.

#### (e) Propriétés catalytiques à la surface du co-catalyseur

Il est constaté empiriquement qu'un semi-conducteur qui permet de former efficacement des porteurs de charge libres est en général un très mauvais catalyseur. L'ajout d'un catalyseur permet de combiner l'action d'un semi-conducteur efficace dans la photogénération de charges avec une surface active en catalyse au contact de l'eau. De plus, on peut associer à chaque demi-réaction d'oxydation et de réduction de l'eau un co-catalyseur différent.

Lorsqu'on se focalise sur la catalyse en surface, les phénomènes mis en jeu sont équivalents au cas de l'électrocatalyse. En effet, les porteurs de charge arrivent à l'interface co-catalyseur/électrolyte avec un certain potentiel ( $V_{red} = -e \cdot E_e - pertes$  pour un électron et  $V_{ox} = e \cdot E_h - pertes$  pour un trou), qui va déterminer le potentiel électrochimique de la surface. On se retrouve dans un cas équivalent à des interfaces électrodes/électrolyte avec un potentiel  $V_{ox}$  et  $V_{red}$  appliqués respectivement à l'anode et à la cathode. Ces potentiels sont assimilés aux quasi-niveaux de Fermi, ou comme nous l'avons vu plus haut, aux niveaux des bandes en première approximation.

Trouver un co-catalyseur efficace pour une demi-réaction revient ainsi à trouver un électrocatalyseur efficace pour celle-ci.

D'après les équations I.3 et I.4, une différence de potentiel ( $ddp$ ) supérieure à 1,23 V suffit en théorie pour que la réaction de dissociation de l'eau soit permise thermodynamiquement, cependant en pratique les  $ddp$  à imposer sont significativement plus hautes, en raison d'un effet cinétique appelé surtension. En effet, l'efficacité d'un processus ca-

talytique est reliée à son mécanisme et aux barrières thermodynamiques et cinétiques des différentes étapes qui le constituent. Comme il s’agit d’un processus électrochimique, l’augmentation de la  $ddp$  permettra de franchir ces barrières et rendre la réaction observable à la température de travail. Pour cette étape (e), la surtension est donc une grandeur caractéristique de choix.

#### (f) Diffusion des espèces en solution

Cette étape, également appelée transport de masse, dépend du coefficient de diffusion des réactifs mis en jeu. Dans le cas de la photodissociation de l’eau, les réactifs sont soit  $H_2O$ , soit  $H^+$  (pour la HER), soit  $OH^-$  (pour la OER).  $H_2O$  étant le solvant, il ne présente pas de problématique de diffusion, mais les demi-réactions impliquant l’eau sont plus lentes que celles impliquant  $H^+$  ou  $OH^-$ . L’efficacité de cette étape sera alors liée aux coefficients de diffusion de  $H^+$  ou  $OH^-$ , ainsi que la concentration, liée au pH au voisinage du co-catalyseur. Enfin la présence d’un tampon de pH peut contribuer à l’apport de ces espèces au voisinage du catalyseur.<sup>37</sup> Il faut noter que cette limitation n’est observée que si l’apport en porteurs de charge depuis le semi-conducteur ainsi que la réaction en surface sont suffisamment rapides devant ce transport de masse, ce qui peut être le cas pour des flux de photons élevés ou des catalyseurs très efficaces.<sup>37</sup>

## I.4 Plan de thèse

L’objectif de cette thèse est d’utiliser les outils de la chimie théorique pour modéliser ces étapes sur différents semi-conducteurs et co-catalyseurs. Ceci permettra de mieux comprendre l’origine de ces grandeurs et proposer des leviers pour les adapter à la photodissociation de l’eau. Ces résultats vont nous conduire à proposer de nouveaux matériaux pour cette application.

Le **chapitre II** présente le contexte théorique et les méthodes calculatoires utilisées. Après avoir présenté la DFT et son utilisation en chimie du solide et électrochimie, nous reviendrons sur les paramètres présentés dans cette introduction en montrant comment on peut en faire une estimation *ab-initio*.

Le **chapitre III** porte sur la modélisation de semi-conducteurs de la famille de Bi-CuOS. De nouveaux composés seront ainsi étudiés en opérant des substitutions atomiques sur Bi et Cu, dans le but d’optimiser le rôle de ce composé pour les étapes (a), (b) et (c) présentées à la section I.3.1.

Le **chapitre IV** se penche sur l’étude d’un co-catalyseur prometteur et déjà bien

connu :  $\text{CoOOH}$ . Le mécanisme de la réaction OER sur cette surface, ainsi que la sur-tension associée, est reconsidéré. L'étude est portée au delà de ce qui se trouve dans la littérature par modélisation explicite du potentiel et la détermination d'états de transition.

Le **chapitre V** concerne l'utilisation de la biomasse pour remplacer la réaction OER par une oxydation moins contraignante. Les composés résiduels issus de la biomasse seront passés en revue et étudiés en vue de leur oxydation, qui en plus de permettre la formation d'hydrogène pourra mener à l'obtention de molécules d'intérêt. Le cas du glycérol est considéré et une étude préliminaire est effectuée dans le cadre d'une collaboration avec des expérimentateurs, à propos de la détection par spectroscopie de ses produits d'oxydation successifs en surface de  $\text{NiOOH}$ .

## Références

- (1) SMALLEY, R. E. *Mrs Bull.* **2005**, *30*, 412–417.
- (2) SCHWAB, K. *Global Shapers Survey*; rapp. tech.; World Economic Forum, 2017.
- (3) MASSON-DELMOTTE, V. et al. *Global warming of 1.5C An IPCC Special Report*; rapp. tech.; 2018.
- (4) INTERNATIONAL ENERGY AGENCY *Key World Energy Statistics 2018*; rapp. tech.; 2018.
- (5) NOCERA, D. G.; NASH, M. P. *PNAS* **2007**, *104*.
- (6) MICHAEL, J.; AIRE, J. H. *Nature* **2015**, *517*, 150.
- (7) GOLDEMBERG, J.; TEIXEIRA COELHO, S. *Ener. Policy* **2004**, *32*, 711–714.
- (8) *Carbon accounting of forest bioenergy*; rapp. tech.; JRC, 2014, p. 87.
- (9) ARMAROLI, N.; BALZANI, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66.
- (10) ABERG, E. et al. *Renewables 2018 Global Status Report*; rapp. tech.; 2018, p. 325.
- (11) SERVICE, R. F. *Science (80-. )*. **2005**, *309*, 548–551.
- (12) *Renewable Power Generation Costs in 2017*. Rapp. tech.; IRENA - International Renewable Energy Agency, 2018, p. 160.
- (13) GREEN, M. A. *Phys. E* **2002**, *14*, 65–70.
- (14) OBADIA, A. *Le stockage de l'énergie électrique : une dimension incontournable de la transition énergétique*; rapp. tech.; 2015.
- (15) ANEKE, M.; WANG, M. *Appl. Ener.* **2016**, *179*, 350–377.
- (16) ROY, S. C.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; GRIMES, C. A. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1259–1278.
- (17) KHAN, M. A.; ZHAO, H.; ZOU, W.; CHEN, Z.; CAO, W.; FANG, J.; XU, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J., *Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis*; 4; Springer Singapore : 2018; t. 1, p. 483–530.
- (18) HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *57*, 850–866.
- (19) ABDESHAHIAN, P.; HAMID, A. A.; SIMAYI, Y.; KALIL, M. S.; KADIER, A. *Renew. Ener.* **2014**, *71*, 466–472.
- (20) ANTONIETTI, M.; SAVATEEV, A. *Chem. Rec.* **2018**, *18*, 969–972.
- (21) LEVIE, R. J. *Electroanal. Chem.* **1999**, *476*, 92–93.

- (22) ROSEN, M. A. *Energy* **2010**, *35*, 1068–1076.
- (23) QURESHI, M. ; TAKANABE, K. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 158–167.
- (24) RÜHLE, S. *Sol. Ener.* **2016**, *130*, 139–147.
- (25) OSTERLOH, F. E. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3354–3359.
- (26) WALTER, M. G. ; WARREN, E. L. ; MCKONE, J. R. ; BOETTCHER, S. W. ; MI, Q. ; SANTORI, E. A. ; LEWIS, N. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446–73.
- (27) PINAUD, B. A. ; BENCK, J. D. ; SEITZ, L. C. ; FORMAN, A. J. ; CHEN, Z. ; DEUTSCH, T. G. ; JAMES, B. D. ; BAUM, K. N. ; BAUM, G. N. ; ARDO, S. ; WANG, H. ; MILLER, E. ; JARAMILLO, T. F. *Ener. Envi. Sc.* **2013**, *6*, 1983–2002.
- (28) MONTOYA, J. H. ; SEITZ, L. C. ; CHAKTHRANONT, P. ; VOJVODIC, A. ; JARAMILLO, T. F. ; NØRSKOV, J. K. *Nat. Mater.* **2016**, *16*, 70–81.
- (29) SIVULA, K. ; van de KROL, R. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, 15010.
- (30) YOUNGBLOOD, W. J. ; LEE, S.-H. A. ; MAEDA, K. ; MALLOUK, T. E. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1966–1973.
- (31) AWAZU, K. ; FUJIMAKI, M. ; ROCKSTUHL, C. ; TOMINAGA, J. ; MURAKAMI, H. ; OHKI, Y. ; YOSHIDA, N. ; WATANABE, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1676–1680.
- (32) PERLANT, I. ; VALENTA, J., *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*, OUP Oxford, 2012.
- (33) KAVAN, L. ; GRÄTZEL, M. ; GILBERT, S. E. ; KLEMENZ, C. ; SCHEEL, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6716–6723.
- (34) LE BAHERS, T. ; RÉRAT, M. ; SAUTET, P. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5997–6008.
- (35) LEE, M. H. ; CHANG, K. H. ; LIN, H. C. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 1–6.
- (36) GARCIA-ESPARZA, A. T. ; TAKANABE, K. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2894–2908.
- (37) QURESHI, M. ; GARCIA-ESPARZA, A. T. ; SHINAGAWA, T. ; SAUTET, P. ; LE BAHERS, T. ; TAKANABE, K. *Sust. Ener. Fuels* **2018**, *2*, 2044–2052.





# Chapitre II

## Méthodologie : répondre à l'enjeu des carburants renouvelables par la DFT

Si la photodissociation de l'eau est un phénomène macroscopique, elle fait intervenir des mécanismes à l'échelle atomique. Pour les décrire, nous allons devoir faire appel à la mécanique quantique. Les méthodes calculatoires utilisées dans cette thèse, dites *ab initio*, consistent à déterminer la structure électronique du système à partir des fondements théoriques de la mécanique quantique.

### II.1 De l'équation de Schrödinger au calcul de la structure électronique

#### II.1.1 Équation de Schrödinger

L'équation fondamentale que nous chercherons à résoudre ici est l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

où  $H$  est l'Hamiltonien (l'opérateur énergie) du système, et  $\Psi$  et  $E$  respectivement ses vecteurs propres (fonction d'onde du système) et valeurs propres (niveaux d'énergie). Dans le cas de systèmes chimiques (molécules, solides, ...), plusieurs noyaux et électrons sont à considérer, et  $H$  se décompose en différents termes :

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (\text{II.2})$$

avec  $T_N$  et  $T_e$  respectivement l'énergie cinétique des noyaux et des électrons, et les trois autres termes correspondant aux interactions coulombiennes entre noyaux, entre électrons, et noyau-électron.

Une première approximation, appelée approximation de Born-Oppenheimer, peut être faite : la masse des noyaux étant beaucoup plus grande que celle des électrons, le mouvement de ces derniers peut être étudié de façon indépendante. En effet le nuage électronique s'adaptera instantanément au mouvement des noyaux, qui leur apparaîtront comme immobiles. L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = H_{el} + H_{nucl} \quad (\text{II.3})$$

À partir de maintenant, nous nous contenterons de l'étude de l'Hamiltonien électronique  $H_{el}$  (qui sera appelé Hamiltonien) et de la fonction d'onde électronique associée.

$$H_{el} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{electrons}} \nabla_i^2 - \sum_A^{\text{noyaux}} \sum_i^{\text{electrons}} \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_i^{\text{electrons}} \sum_{j>i}^{\text{electrons}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.4})$$

Pour déterminer l'énergie totale du système il faudra résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (\text{II.5})$$

et l'énergie totale s'écrira :

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_A^{\text{noyaux}} \sum_{B>A}^{\text{noyaux}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.6})$$

À ce stade, la fonction d'onde électronique ne peut pas être simplement déterminée (excepté dans le cas mono-électronique) et d'autres approximations sont nécessaires. On peut citer les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock très utilisées pour des systèmes moléculaires. Dans le domaine de la chimie des matériaux, les méthodes les plus populaires font appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory).<sup>1</sup>

## II.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'affranchit de la détermination de la fonction d'onde électronique, qui dépend de  $3N$  paramètres pour  $N$  électrons, en se contentant

de la densité électronique qui ne dépend que des 3 coordonnées d'espace :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{r}_2} \dots \int_{\mathbf{r}_N} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{II.7})$$

Les précurseurs de cette théorie sont Thomas<sup>2</sup> et Fermi<sup>3,4</sup> qui ont été les premiers en 1927 à écrire l'énergie électronique en fonction de la densité électronique dans un système sans interaction. Cependant la formulation exacte de la théorie provient de Hohenberg et Kohn en 1964 (ce qui leur a valu le prix Nobel en 1998) via deux théorèmes<sup>5</sup> :

- Théorème d'existence : "Pour chaque système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , la densité est définie de façon unique (en d'autres termes, le potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité)."
- Principe variationnel : "Une fonctionnelle universelle  $E[\rho]$  peut être définie en fonction de la densité. L'énergie exacte de l'état fondamental est la valeur minimale de cette fonctionnelle. La densité  $\rho(r)$  associée correspond à la densité exacte  $\rho_0(r)$  de l'état fondamental."

Ces théorèmes justifient le choix de la densité électronique comme paramètre, mais ne donnent pas d'indication sur comment la calculer. On peut décomposer l'énergie sous la forme :

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.8})$$

les termes  $T_e$ ,  $V_{Ne}$  et  $V_{ee}$  ayant la même signification que dans l'équation II.2. La difficulté ne vient pas du terme  $V_{Ne}$  que l'on peut calculer simplement mais des deux autres à cause de l'interaction inter-électronique. On peut regrouper  $T_e$  et  $V_{ee}$  dans une fonctionnelle  $F$  appelée communément fonctionnelle universelle car elle ne dépend pas du potentiel externe généré par les noyaux. L'enjeu est alors de déterminer une forme analytique de la fonctionnelle universelle.

### II.1.3 La méthode Kohn-Sham

La méthode Kohn-Sham proposée en 1965 apporte une solution au problème précédent en construisant un système auxiliaire n'interagissant pas et ayant la même densité que le système réel. Son énergie est calculable de manière exacte à partir de l'équation de Schrödinger, des orbitales moléculaires mono-électroniques  $\psi_i$  et de leurs énergies  $\epsilon_i$  :

$$H_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (\text{II.9})$$

$$E_{KS}[\rho] = \sum_i^{\text{electrons}} \langle \psi_i | H_{KS} | \psi_i \rangle = T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] \quad (\text{II.10})$$

Dans ces équations,  $E_{KS}$  est l'énergie du système fictif, pour lequel  $T_S$  est l'énergie cinétique,  $E_{Ne}$  l'énergie potentielle noyau-électron et  $J$  le terme coulombien d'auto-interaction du système fictif. Il est intéressant de noter que même si la DFT est basée sur la donnée de la densité électronique, une détermination d'orbitales moléculaires, et donc une fonction d'onde à  $3N$  variables sera nécessaire à la résolution du système, ce que nous détaillerons dans la section II.1.7. La différence entre l'énergie du système réel et celle du système fictif est exprimée un terme appelé fonctionnelle d'échange corrélation  $E_{XC}$  :

$$E[\rho] = E_{KS}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad \text{avec} \quad E_{XC}[\rho] = (T_e[\rho] - T_S[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (\text{II.11})$$

La méthode est exacte si  $E_{XC}[\rho]$  est connu de manière exacte, ce qui n'est hélas pas le cas. La dernière étape est donc de déterminer cette fonctionnelle par des approximations.

### II.1.4 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Il existe différents modes d'approximation de ce terme, qui est souvent décomposé en fonctionnelle d'échange  $E_X[\rho]$  et fonctionnelle de corrélation  $E_C[\rho]$ . On peut distinguer trois niveaux d'approximation :

- L'approximation de la densité locale (LDA), qui s'appuie sur le modèle du gaz homogène d'électrons en prenant comme paramètre la valeur locale de  $\rho$ . Elle permet généralement d'obtenir d'assez bons résultats en terme de géométrie mais de mauvaises données énergétiques.
- L'approximation du gradient généralisé (GGA) qui prend en compte en chaque point la densité mais aussi son gradient. Un exemple de fonctionnelle GGA est la fonctionnelle PBE (développée par Perdew Burkze et Ernzerhof),<sup>6</sup> très populaire en chimie du solide, qui traite à la fois les parties d'échange et de corrélation, et ne contient aucun paramètre empirique. On peut également faire appel aux gradients d'ordre supérieur, on parlera alors de *méta*-GGA, mais l'amélioration de la précision n'est pas considérable.<sup>7</sup>
- Les fonctionnelles hybrides : la théorie Hartree-Fock offre un ensemble d'équations permettant de calculer l'énergie d'échange de manière exacte. Partant de ce constat, certaines fonctionnelles font intervenir une fraction d'échange Hartree-Fock dans la partie d'échange  $E_X[\rho]$ . Ces fonctionnelles sont dites hybrides. On peut citer la fonctionnelle B3LYP très utilisée pour des systèmes moléculaires, ou encore la fonctionnelle PBE0 qui est une hybridation de la fonction PBE proposée par Adamo,<sup>8</sup> contenant 25 % d'échange HF et 75 % d'échange PBE. Cependant, dans le cas de

systèmes étendus ou de solides, la correction HF est coûteuse à calculer. Un moyen de contourner ce problème est d'appliquer au terme HF un écrantage pour le réduire à une courte portée. C'est le cas de la fonctionnelle à séparation de portée HSE06,<sup>9</sup> qui montre de très bons résultats pour le calcul de propriétés électroniques de solides.<sup>10</sup>

Dans le cadre de ce doctorat, les fonctionnelles PBE, PBE0 et HSE06 ont été utilisées.

### II.1.5 Correction de Hubbard : DFT+U

Nous avons vu que les fonctionnelles d'échange-corrélation sont une approximation de la fonctionnelle universelle, elles conduisent tout de même à de bons résultats pour la plupart des systèmes. Cependant, pour les métaux ayant une couche *d* partiellement remplie et en particulier ceux de la 4<sup>e</sup> période, cette méthode échoue à bien décrire le système à cause de la forte corrélation électronique. Pour compenser cette erreur, on peut ajouter à l'hamiltonien un terme phénoménologique issu du modèle de Hubbard, approche appelée DFT+U :

$$H_{DFT+U} = H_{DFT} + H_U \quad (\text{II.12})$$

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U \quad (\text{II.13})$$

Dans l'approche de Dudarev<sup>11</sup>, le terme de correction s'écrit :

$$E^U = \frac{1}{2}(U - J) \sum_{\sigma} \sum_s [n_s^{\sigma}(1 - n_s^{\sigma})] \quad (\text{II.14})$$

où *U* et *J* sont respectivement des paramètres de Coulomb et d'échange, que l'on regroupe dans cette approche dans un paramètre unique  $U_{eff} = U - J$ . Ce paramètre peut être estimé par le calcul comme de façon empirique. Cette correction force le système à relocaliser les charges et donne de bons résultats pour les matériaux fortement corrélés.

Une alternative à cette correction pour mieux décrire les interactions inter-électroniques est de recourir à des méthodes post-DFT telles que la méthode GW, très coûteuse en temps de calcul et qui dépasse le cadre de cette thèse.

### II.1.6 Correction de forces de dispersion

La DFT reproduit mal les forces de dispersion (type Van der Waals) car ces interactions de longue portée nécessitent une description très fine de la corrélation électronique. Or, tenir compte de cet effet de dispersion est primordial dans l'étude de l'interaction entre

des réactifs et une surface catalytique. La correction des forces de dispersion consiste à ajouter à l'énergie totale des termes en  $\frac{1}{r^6}$  ( $r$  étant la distance inter-atomique) qui tiennent compte de ces interactions. La méthode DFT-D2 développée par Grimme consiste à écrire le terme de correction comme une double somme sur les atomes :

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{atomes}} \sum_{j \neq i}^{\text{atomes}} \frac{C_{6ij}}{r_{ij}^6} f_{d,6}(r_{ij}) \quad (\text{II.15})$$

Dans la méthode DFT-D2, les coefficients  $C_{6ij}$  sont déterminés à partir de valeurs tabulées par atome, et en écrivant  $C_{6ij} = \sqrt{C_{6i}C_{6j}}$ .

La méthode utilisée dans cette thèse est une variante de DFT-D2 appelée dDsC.<sup>12,13</sup> Elle consiste à calculer *in-situ* les coefficients  $C_{6ij}$  pour chaque atome, ce qui présente l'avantage de tenir compte de l'environnement chimique des atomes.

### II.1.7 Procédure SCF

Comme dit précédemment, dans le cadre de la méthode Kohn-Sham, le recours à la DFT ne signifie pas que nous n'aurons pas à déterminer les orbitales moléculaires de notre système. Comment déterminer ces orbitales ? On peut utiliser le principe variationnel (second théorème de Hohenberg-Kohn) : les orbitales moléculaires d'un système à l'état fondamental seront telles que la densité électronique issue de ces orbitales minimise l'énergie totale. Cette énergie s'écrit (d'après les équations II.10, et II.11) :

$$E[\rho] = \sum_i^{\text{electrons}} \langle \psi_i | H_{KS}[\rho] | \psi_i \rangle + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II.16})$$

Nous aurons alors recours à une méthode itérative issue de la théorie Hartree-Fock, appelée méthode du champ auto-cohérent (SCF pour *Self Consistent Field*) : en partant d'orbitales moléculaires d'essai  $\psi_i^0$ , on résoudra à chaque itération  $n$  les équations de Kohn-Sham afin de déterminer de nouvelles orbitales moléculaires  $\psi_i^n$ . Les cycles SCF s'arrêteront lorsque le système sera auto-cohérent, *i.e.* ses orbitales et son énergie convergée (Figure II.1).

Il reste maintenant à établir un modèle pour décrire les fonctions d'ondes mono-électroniques. Comme nous étudierons des systèmes étendus périodiques, il faudra pour cela décrire l'influence de cette périodicité sur l'expression de ces fonctions d'onde.

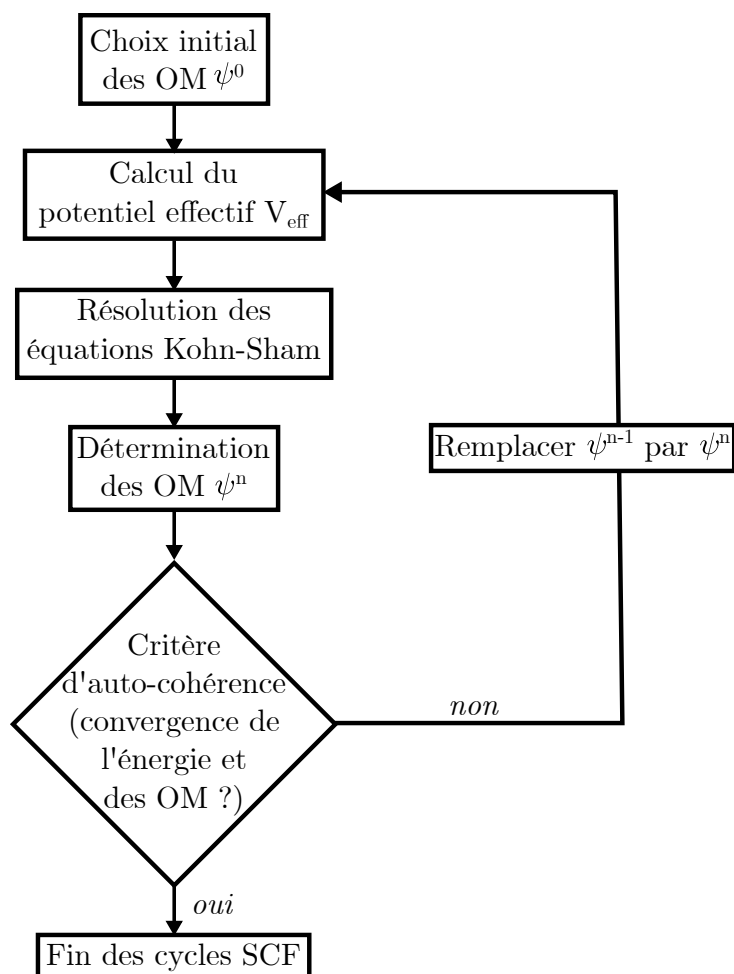


FIGURE II.1 – Principe de la méthode SCF.



## II.2 Modélisation de systèmes périodiques à 2 et 3 dimensions

### II.2.1 Détermination de la fonction d'onde d'un système périodique

Les systèmes étendus que nous allons étudier (semi-conducteurs, électrodes) sont des solides cristallins et présentent une périodicité à l'échelle atomique. Plutôt que de travailler sur un très grand nombre d'atomes, on pourra utiliser cette symétrie translationnelle en définissant des conditions aux limites périodiques (PBC), le nombre d'atomes à étudier sera alors celui de la plus petite unité de répétition appelée maille élémentaire.

Le Hamiltonien aura la périodicité du système, et d'après le théorème de Bloch, les fonctions d'onde mono-électroniques s'écrivent sous la forme de fonctions de Bloch<sup>i</sup> :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad , \text{ ou encore :} \quad (\text{II.17})$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II.18})$$

où  $u$  est une fonction périodique et  $\mathbf{R}$  n'importe quel vecteur laissant l'Hamiltonien invariant. Le vecteur  $\mathbf{k}$  est appelé vecteur d'onde de Bloch. L'espace des vecteurs  $\mathbf{k}$  est également périodique et constitue le réseau réciproque.

Comme vu dans le chapitre précédent, dans un solide les orbitales moléculaires laissent la place à une continuité d'orbitales qui forment des bandes d'énergie. Le vecteur  $\mathbf{k}$  est un descripteur de choix pour ces orbitales. En effet il suffira de balayer la première période de l'espace réciproque (appelée première zone de Brillouin ou zone de Brillouin) pour décrire toutes les fonctions d'onde du système. Le nombre de points  $\mathbf{k}$  dans la première zone de Brillouin n'en est pas moins infini, mais on pourra l'échantillonner en un nombre fini de points appelés points  $\mathbf{k}$ . En effet, les propriétés du système comme l'énergie totale convergent lorsque la précision de l'échantillonnage augmente, on pourra donc choisir le nombre de points  $\mathbf{k}$  utilisés à partir d'un critère de convergence. Monkhorst et Pack ont proposé une méthode d'échantillonnage homogène de cette zone en points  $\mathbf{k}$ ,<sup>14</sup> qui sera celle utilisée dans cette thèse.

Dans certains cas, pour tenir compte d'une substitution d'atome partielle ou encore ajouter un adsorbat sur une surface qui ne ressent pas l'interaction de l'adsorbat de la maille voisine, on pourra être amené à démultiplier la taille de la maille élémentaire, pour

---

i. On peut voir cette équation comme une conséquence de la périodicité de la densité électronique, et donc du module de la fonction d'onde

former une supermaille. Cette augmentation de taille s'accompagne de la réduction du paramètre de maille du réseau réciproque, on pourra donc se permettre une diminution du nombre de points  $\mathbf{k}$  inversement proportionnelle à l'augmentation de la taille de la maille.

Maintenant que nous avons défini les fonctions d'onde mono-électroniques à étudier, nous verrons comment elles peuvent être calculées. On distingue deux approches :

- L'approche localisée, par décomposition en fonctions centrées sur les atomes constitutifs.
- L'approche délocalisée, par décomposition en une série de fonctions d'ondes planes stationnaires.

### Fonctions de base localisées

Cette approche est dérivée de l'approche moléculaire dans le cas d'un nombre fini d'atomes.

Dans une molécule, on peut décomposer les fonctions d'onde mono-électroniques comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (méthode LCAO) :

$$\psi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (\text{II.19})$$

Comme il existe une infinité d'orbitales atomiques par atome, cette méthode bien qu'exacte nécessiterait un temps infini. Une approximation supplémentaire sera alors de tronquer la base des coefficients  $c_{ij}$  (approximation LCAO). Il reste finalement à déterminer la forme analytique des fonctions  $\chi_j$ . On peut s'inspirer des solutions exactes de l'atome d'hydrogène et utiliser des fonctions de Slater (appelées STO), mais la manipulation de ces fonctions est coûteuse en temps de calcul, on préférera les approximer par des fonctions gaussiennes (appelées GTO) qui divisent ce temps d'un facteur 4-5. Pour un atome, une fonction gaussienne est une bonne approximation d'une fonction de Slater loin du noyau mais pas à son voisinage (Figure II.2). Pour remédier à cela on pourra réaliser des combinaisons de gaussiennes dites primitives pour former des gaussiennes dites contractées. On nommera par exemple STO-3G une orbitale de Slater approchée par 3 orbitales gaussiennes. L'approche par des bases localisées consistera donc, une fois l'allure des orbitales atomiques définie, à optimiser les coefficients  $c_{ij}$  dans les calculs SCF.

Dans un solide, les orbitales moléculaires sont remplacées par une continuité d'orbitales appelées orbitales cristallines. Pour déterminer les orbitales cristallines, on pourra étendre la méthode LCAO au cas périodique en les écrivant comme des sommes non pas d'orbitales

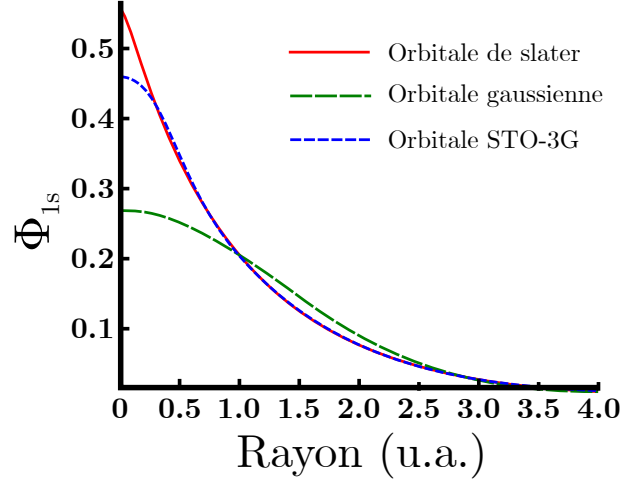


FIGURE II.2 – Allure d’une orbitale STO, et fonctions GTO et STO-3G associées.

atomiques mais de fonctions ayant la périodicité du cristal :

$$\psi_{OC_i}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_N^{\text{atomes}} c_{Ni}(\mathbf{k}) \phi_N(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (\text{II.20})$$

Chaque fonction  $\phi_N(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  représente un atome donné sur chaque maille du cristal. On peut alors l’écrire comme une fonction de Bloch :

$$\phi_N(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}}^{\text{mailles}} \chi_N(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (\text{II.21})$$

où  $\chi_N$  est une orbitale atomique que l’on écrira à son tour comme une combinaison de  $n_G$  fonctions gaussiennes G

$$\chi_N(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_j^{n_G} c'_j e^{-\alpha_j (\mathbf{r} - \mathbf{R})^2} \quad (\text{II.22})$$

Ce type de base a été utilisé dans cette thèse à l’aide du code CRYSTAL.<sup>15</sup> Ce code utilise des gaussiennes localisées ce qui présente l’avantage de calculer efficacement l’échange Hartree-Fock permettant d’utiliser des fonctionnelles hybrides comme PBE0 ou HSE06.

## Fonctions de base délocalisées

Pour ce type de fonctions de base, la fonction périodique  $u(\mathbf{r})$  n’est pas basée sur une somme de fonctions locales, mais on l’écrira comme une série de Fourier. On pourra donc décomposer les fonctions d’onde mono-électroniques en une série harmonique d’ondes

planes stationnaires.

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{II.23})$$

Comme pour l'approximation LCAO, cette somme infinie devra être tronquée. Pour définir un critère de troncature, on utilise le fait que ces fonctions d'ondes ont la même allure que les solutions de l'équation de Shrödinger pour un électron libre en conditions aux limites périodiques :

$$\varphi(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{II.24})$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (\text{II.25})$$

La taille du jeu de bases est alors définie par la donnée d'une limite énergétique  $\epsilon_{\mathbf{k}max}$  (*energy cutoff* en anglais) à partir de laquelle les harmoniques ne seront pas considérées.

Dans le cas de fonctions d'onde très localisées, il faudra faire appel à un grand nombre d'ondes planes. C'est le cas des électrons de cœur, qui de plus n'interviennent pas dans les mécanismes que nous serons amenés à étudier. Pour gagner du temps de calcul, les électrons de cœur ne seront pas explicitement calculés et seul leur écrantage sera modélisé. Pour ce faire, on aura recours à une méthode appelée PAW (*Projector Augmented Wave*)<sup>16</sup>, qui remplace le système noyau+électrons de cœur par un pseudo-potentiel.

Ce type de base a été utilisé à l'aide du code VASP<sup>17-19</sup>.

## II.2.2 Modélisation d'une surface

Une surface est par définition étendue sur 2 dimensions seulement. Pour modéliser une interface (par exemple entre un catalyseur solide et le solvant, ou encore dans une jonction solide/solide), on peut donc conserver 2 des 3 dimensions périodiques d'un solide. On définira alors une direction selon laquelle la surface sera définie, la périodicité selon cette direction sera alors brisée ce qui conduira à une double interface que l'on appellera slab.

Nous calculerons l'énergie de surface suivant la formule suivante :

$$E_{surf} = \frac{1}{2} (E_{tot,slab} - n \cdot E_{bulk}) \quad (\text{II.26})$$

avec  $E_{tot,slab}$  l'énergie totale calculée par DFT,  $E_{bulk}$  l'énergie d'une maille dans le système périodique en 3 dimensions, et  $n$  l'épaisseur du slab en nombre de mailles.

Si le slab est trop fin, l'influence d'une interface sur l'autre se fera ressentir, ce que nous cherchons à éviter car l'objectif est de représenter une unique interface. On pourra

donc choisir l'épaisseur de ce slab en faisant un compromis entre cet effet et le temps de calcul qui augmente avec le nombre de couches d'atomes (puisque l'on n'a plus de périodicité dans cette direction).

Si supprimer une périodicité ne pose pas de problème dans une approche localisée, l'approche délocalisée ne le permet pas, par construction. On peut contourner ce problème en définissant le slab par un empilement périodique slab-vide-slab-vide... Dans ce cas il faudra, au même titre que l'épaisseur de surface, choisir une épaisseur de vide telle que l'interaction entre deux slabs séparées par du vide soit négligeable.

### II.2.3 Inclusion de la solvation

Une surface exposée au vide n'aura pas les mêmes propriétés qu'une surface plongée dans un solvant. Il faudra donc prendre en compte l'influence du solvant sur la structure électronique. Ceci peut être fait de façon explicite, en incluant des molécules de solvant dans le calcul, ce qui implique des temps de calculs considérables. Une alternative est la solvation implicite, développée par Tomasi *et. al.*,<sup>20,21</sup> qui consiste à décrire le solvant comme un milieu diélectrique continu polarisable (PCM). L'énergie d'interaction (purement électrostatique) entre le solvant et la surface est incluse dans la procédure SCF. Dans ce travail de thèse seule la solvation implicite a été utilisée, à l'aide de l'implémentation dans VASP VASPsol.<sup>22</sup> Cette méthode décrit la constante diélectrique comme une fonction continue vérifiant l'équation de Poisson-Boltzmann (voir Figure II.9).

## II.3 Retour sur le mouvement des noyaux

Les deux sections précédentes II.1 et II.2 nous permettent de déterminer la structure électronique de tous les systèmes que nous serons amenés à étudier. Cependant dans cette détermination, les positions des noyaux ont été traitées comme des paramètres constants (du fait de l'approximation de Born-Oppenheimer). Or, les noyaux se réorganisent dans une échelle de temps plus grande en fonction des contraintes extérieures pour minimiser l'énergie du système. Cet effet se doit d'être pris en compte pour décrire précisément les positions  $r_i$  des atomes  $i$  du système (qui est appelé géométrie du système), et caractériser un état stationnaire (minimum local ou encore point-selle).

### II.3.1 L'optimisation de géométrie

Le balayage de toutes les géométries possibles pour déterminer celle d'énergie minimale serait trop coûteux (rappelons que pour chaque géométrie une convergence de cycle SCF

devra être faite), on préférera une méthode de convergence de géométrie à partir d'une géométrie d'essai.

Tout comme pour la méthode SCF, nous pouvons établir un cycle qui conduit progressivement à la géométrie optimale à partir d'une géométrie d'essai en y associant un critère de convergence énergétique.

Cette méthode de convergence permet de déterminer la position des atomes dans leur géométrie optimale, mais il peut être également intéressant d'étudier les vibrations des atomes constituant le système autour de leur position d'équilibre.

### II.3.2 Le calcul vibrationnel

L'étude vibrationnelle du système nous servira d'une part à déterminer une composante de la constante diélectrique d'un solide (voir section II.4.2), et d'autre part à étudier la réactivité de la surface d'un catalyseur (voir section II.5.3).

L'objectif est de décrire l'allure de la surface d'énergie potentielle autour d'une géométrie d'intérêt. On peut écrire l'énergie sous la forme d'un développement de Taylor :

$$E(\mathbf{r}) = E(0) + \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial r_i} \right) r_i + \frac{1}{2} \sum_{j,i} r_j H_{j,i} r_i + \dots \quad (\text{II.27})$$

où  $E(0)$  est l'énergie de la géométrie choisie,  $\frac{\partial E}{\partial r_i}$  son gradient pour la coordonnée  $r_i$ , et  $H_{j,i} = \frac{\partial^2 V}{\partial r_j \partial r_i}$  la matrice Hessienne (dérivée seconde de l'énergie par rapport aux coordonnées des atomes).

Dans le cas d'un état stationnaire (minimum local d'énergie, état de transition), les gradients  $\frac{\partial E}{\partial r_i}$  s'annulent, et on assignera un modèle harmonique aux vibrations autour de la position d'équilibre. Par diagonalisation de la matrice Hessienne on pourra déterminer les modes normaux de vibration, et ainsi caractériser l'état stationnaire ou encore remonter au spectre IR, ou à la constante diélectrique vibrationnelle.

## II.4 Modélisation des propriétés fondamentales des semi-conducteurs

Dans cette section nous reviendrons sur les différentes propriétés-clés de la section I.3.2 définissant l'efficacité d'un système photocatalytique, en montrant comment elles peuvent être estimées par DFT.

## II.4.1 Bandgap et coefficient d'absorption

### Retour sur les définitions du bandgap

Le bandgap est la propriété principale permettant de caractériser un semi-conducteur dans la littérature. Cependant, cette notion peut être ambiguë car plusieurs définitions existent :

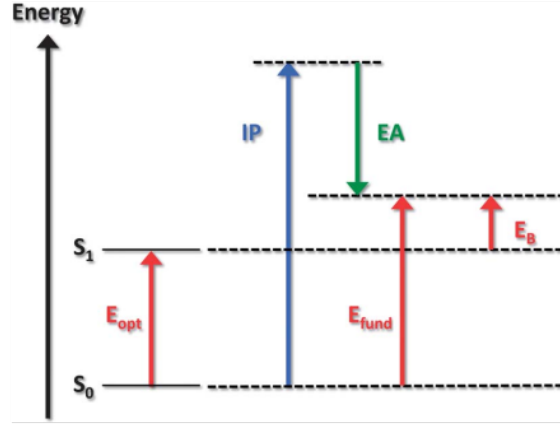


FIGURE II.3 – Représentation du gap optique  $E_{opt}$ , gap fondamental  $E_{fund}$ , potentiel d'ionisation  $IP$ , affinité électronique  $EA$  et énergie de liaison de l'exciton  $E_B$ . Tirée de [23].

- L'écart mono-électronique HOMO-LUMO : pour une molécule, il s'agit de la différence entre l'énergie des orbitales de valence. Son extension pour des systèmes étendus est la différence d'énergie entre le haut de la bande de conduction et le bas de la bande de valence, ce qui est la définition commune du bandgap :

$$E_g = \epsilon_{BC} - \epsilon_{BV} \quad (\text{II.28})$$

- Le gap fondamental, défini comme la différence entre l'énergie de première ionisation du système et l'affinité électronique  $G = IP - EA$ . D'après le théorème de Koopmans, l'énergie de première ionisation d'une molécule est l'opposée de l'énergie de l'orbitale HOMO  $IP = -\epsilon_{HOMO}$  (ou de l'énergie de l'orbitale KS la plus haute occupée dans l'extension du théorème à la DFT). On peut le généraliser au cas de l'affinité électronique  $EA = -\epsilon_{LUMO}$ . Ce théorème est valide si la réorganisation orbitalaire liée à l'ionisation est faible, ce qui est particulièrement le cas dans un solide. En effet l'ajout ou la suppression d'un électron crée une charge (électron ou trou) délocalisée sur plusieurs mailles, et par conséquent l'influence sur les autres électrons sera diluée.

- Le gap optique, à savoir l'énergie minimale que doit posséder un photon pour être absorbé en donnant lieu à une transition électronique. Il s'agit de la grandeur obtenue expérimentalement par des mesures optiques. D'un point de vue calculatoire, déterminer le gap optique nécessiterait de modéliser le système dans son état électronique excité ce que ne permet pas la DFT simple. La différence entre le gap optique et le gap fondamental est l'énergie de liaison de l'exciton, qui est très faible devant le bandgap dans le cas d'un semi-conducteur.

Finalement, on pourra dans notre cas assimiler le gap optique au gap fondamental, et ce dernier au bandgap  $E_g$ . La détermination du bandgap est toutefois très délicate et peut varier de plusieurs eV selon le choix de la fonctionnelle.

### Influence de la fonctionnelle sur le bandgap

La littérature contient de nombreuses études comparatives de fonctionnelles DFT pour modéliser  $E_g$  à partir du haut de la BV et du bas de la BC. En particulier, des études de semi-conducteurs utilisés à des fins photovoltaïques ou de photocatalyse ont été menées en utilisant les fonctionnelles PBE, B3LYP, PBE0 et HSE06, dont les résultats sont présentés Figure II.4.<sup>24</sup>

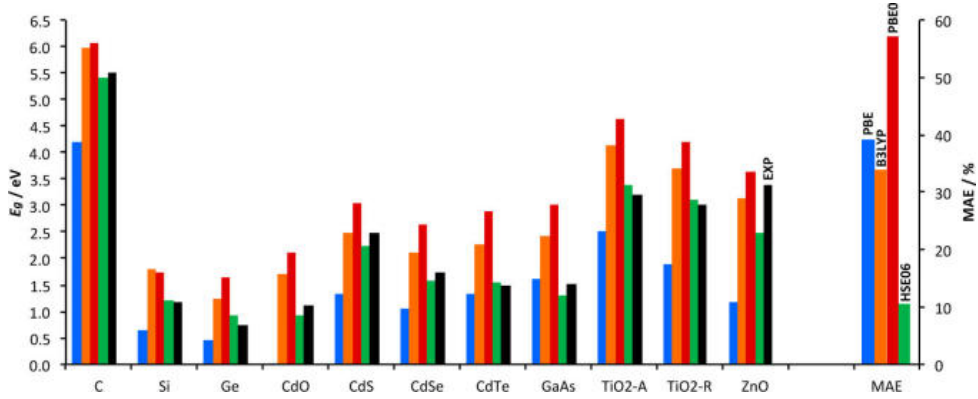


FIGURE II.4 – Gaps calculés (en eV) et erreur absolue moyenne (MAE, en %). Les couleurs bleu, orange, rouge, vert et noir correspondent respectivement à PBE, B3LYP, PBE0, HSE06, et la valeur expérimentale. Tirée de [24].

Généralement les fonctionnelles GGA sous-estiment fortement le bandgap tandis que les fonctionnelles hybrides le surestiment.<sup>25</sup> Cette surestimation dépend du taux d'échange Hartree-Fock utilisé, un taux trop bas donne un bandgap sous-estimé et un taux trop haut un bandgap surestimé. Le taux optimal dépend du semi-conducteur étudié, il a été observé qu'il est environ égal à  $\frac{1}{\epsilon_\infty}$  (avec  $\epsilon_\infty$  la constante diélectrique électronique).<sup>26,27</sup> L'utilisation de fonctionnelles hybrides ajustées donne de bons résultats mais présente l'inconvénient de devoir changer la fonctionnelle lors du passage d'un semi-conducteur à l'autre.



Enfin, la fonctionnelle à séparation de portée HSE06 donne de très bons résultats avec une erreur de 10 % sur les bandgaps. Son succès s'explique par les paramètres qui gouvernent la séparation de portée qui ont été optimisés pour reproduire des bandgaps de semi-conducteurs classiques.

### Coefficient d'absorption

Pour aller plus loin dans la caractérisation des propriétés optiques des semi-conducteurs, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, donnée qui peut être comparée aux résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie UV-visible.

Le coefficient d'absorption est obtenu à partir de la matrice diélectrique  $\varepsilon$  dépendant de la pulsation  $\omega$ . Cette dernière peut être calculée suite à la détermination de la structure électronique à l'état fondamental, et se décompose en une partie réelle et une partie imaginaire :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{(1)}(\omega) + i \cdot \varepsilon^{(2)}(\omega) \quad (\text{II.29})$$

La partie imaginaire est déterminée par somme sur les états vides utilisant l'équation :

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{BC, BV, \mathbf{k}} 2w_k \delta(\epsilon_{BC\mathbf{k}} - \epsilon_{BV\mathbf{k}} - \omega) \times \langle u_{BC\mathbf{k}+e_{\alpha}q} | u_{BV\mathbf{k}} \rangle \langle u_{BC\mathbf{k}+e_{\beta}q} | u_{BV\mathbf{k}} \rangle^* \quad (\text{II.30})$$

où les indices  $BC$  et  $BV$  désignent les bandes de conduction et de valence, et  $u_{BC\mathbf{k}}$  est la fonction périodique des orbitales cristallines au point- $k$   $\mathbf{k}$ . La partie réelle  $\varepsilon^{(1)}$  est obtenue par la transformation de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega' \quad (\text{II.31})$$

On peut alors en déduire le coefficient d'extinction puis le coefficient d'absorption :

$$\kappa_{\alpha\beta}(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega)^2 + \varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega)^2 - \varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega)}{2}} \quad (\text{II.32})$$

$$\alpha_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa_{\alpha\beta}(\omega) \quad (\text{II.33})$$

### II.4.2 Constante diélectrique

Nous avons vu au chapitre précédent (section I.3.2) que la constante diélectrique était constituée d'une composante électronique et une composante vibrationnelle. Ces deux

contributions sont fondamentalement différentes et se calculent donc de manière indépendante.

### Contribution électronique

La contribution électronique à la constante diélectrique est liée à la polarisabilité du nuage électronique.

Elle peut être évaluée en appliquant un champ électrique au système pendant les cycles SCF.

La fonctionnelle à séparation de portée HSE06 donne cette fois encore les meilleurs résultats, sachant qu'à la différence du bandgap, le choix de la fonctionnelle influe peu sur le résultat (Figure II.5).

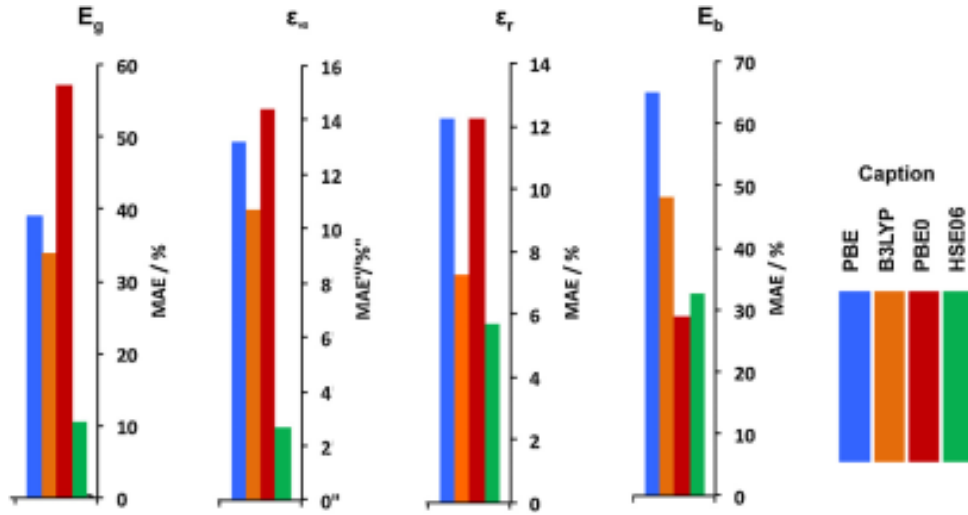


FIGURE II.5 – Erreur absolue moyenne (MAE, en %) de quatre fonctionnelles sur le bandgap, les contributions électroniques et vibrationnelles de la constante diélectrique, ainsi que l'énergie de liaison de l'exciton. Tirée de [28].

### Contribution vibrationnelle

La contribution vibrationnelle est calculée à partir de l'ensemble des modes de vibrations du réseau (appelé spectre de phonons) supposés harmoniques, à l'aide de la formule suivante :

$$\epsilon_{vib} = \frac{4\pi}{V} \sum_p \frac{Z_p^2}{\nu_p^2} \quad (\text{II.34})$$

où  $\nu_p$  est la fréquence du mode de vibration  $p$ ,  $V$  est le volume de la maille, et  $Z_p$  le tenseur charge effective de Born. Ce tenseur est défini comme la dérivée croisée de l'énergie par rapport aux positions atomiques et au champ électrique, et est lié à l'intensité

d'absorbance IR d'un mode de vibration.<sup>29</sup>

L'équation II.34 montre que plus les fréquences de vibrations sont faibles (on parlera de modes mous), plus elles contribueront à la constante diélectrique.

Comme pour la contribution électronique, les résultats obtenus pour différentes fonctionnelles sont satisfaisants (Figure II.5). Cependant pour des grandes constantes diélectriques ( $>100$ ), cette conclusion n'est plus respectée, car les modes de vibration, très mous, présentent une grande anharmonicité et l'équation II.34 ne sera pas vérifiée.

### II.4.3 Masses effectives

La mobilité d'un électron ou d'un trou est intimement liée au diagramme de bandes d'un semi-conducteur. Au voisinage d'un extremum (minimum de la BC ou maximum de la BV), on peut approcher l'allure du diagramme de bandes par une parabole en écrivant, dans le cas d'un solide isotrope :

$$E(\mathbf{k}) = E_0 \pm \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \quad (\text{II.35})$$

ce qui permet de définir la masse effective  $m^*$ .  $\pm$  est  $+$  pour la bande de conduction et  $-$  pour la bande de valence. Cependant, dans la plupart des cas, les semi-conducteurs ne sont pas isotropes et il faudrait répéter l'étude pour toutes les directions non-équivalentes. En général on se contentera de deux directions : la direction longitudinale  $\parallel$  et la direction perpendiculaire  $\perp$ . On assignera alors à chaque direction une masse effective :

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0) \pm \frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}^*} (k_0 - k_{\parallel})^2 \pm \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*} (k_0 - k_{\perp})^2 \quad (\text{II.36})$$

Le choix de  $\parallel$  et  $\perp$  se fait en suivant les directions les plus symétriques. La détermination de masse effective se fait enfin par identification, en approchant la bande par une parabole au voisinage de son extremum.

Cette méthode de détermination de la masse effective présente deux limitations principales : d'une part, il peut être difficile de faire un choix pertinent de directions cristallographiques, et d'autre part, on peut avoir plusieurs bandes proches en énergie qui contribuent toutes à la mobilité des porteurs de charge, voire plusieurs extrema à des points- $k$  différents. D'autres méthodes existent pour contourner ces problèmes, comme la théorie de transport de Boltzmann qui consiste à déterminer une masse effective moyenne sur la densité d'état de la BC et BV, pondérée par le temps de collision  $\tau$ .

## II.5 Étude de la réactivité chimique d'une surface

### II.5.1 La réaction chimique

Une réaction chimique est un déplacement d'atomes impliquant la rupture et/ou création de liaisons chimiques. Les données nécessaires pour décrire l'état de chaque atome constituent un ensemble appelé espace des phases. Une réaction chimique est alors une trajectoire dans l'espace des phases entre les deux points correspondant au réactif et au produit. La trajectoire qui nous intéresse est celle d'énergie minimale, et on représente usuellement l'énergie en fonction de son abscisse curviligne (appelée coordonnée de réaction), ce qui constitue le profil énergétique d'une réaction.

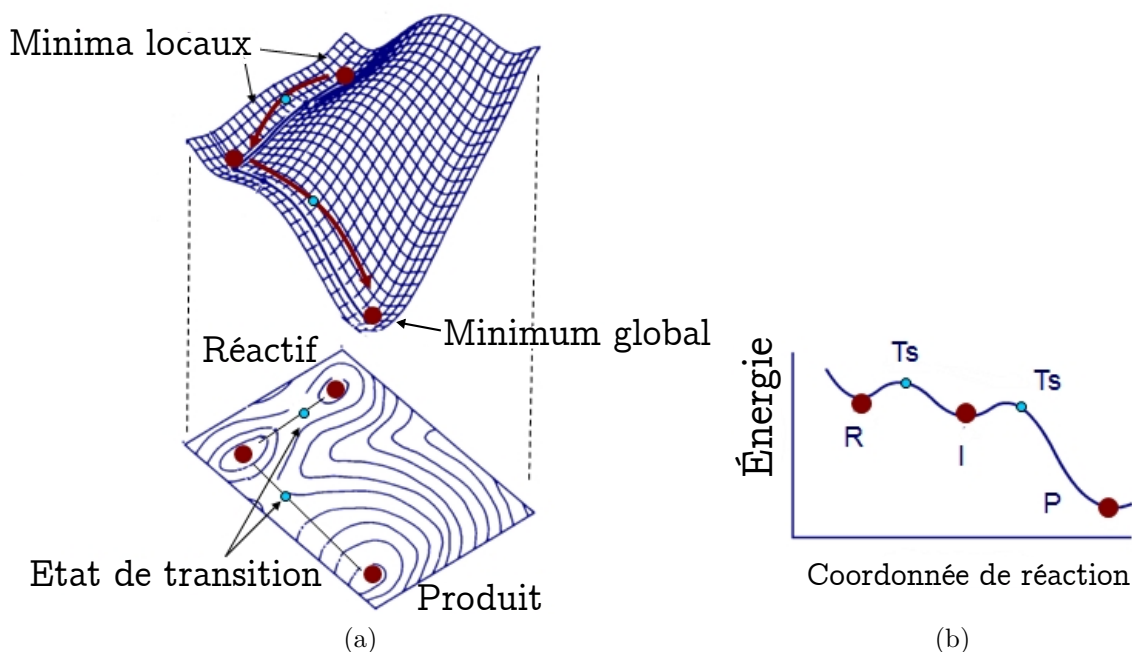


FIGURE II.6 – (a) Représentation 3D et 2D d'un exemple d'espace des phases. (b) Profil énergétique associé.

### II.5.2 Détermination d'intermédiaires réactionnels

D'un point de vue théorique, un intermédiaire réactionnel est traduit par un minimum local du profil énergétique de la réaction, ou encore un minimum local de l'espace des phases. On pourra le déterminer par une convergence en géométrie à l'aide de la méthode du gradient conjugué.

### II.5.3 Détermination d'états de transition

Un état de transition est un maximum local du profil énergétique de la réaction. Comme ce profil est une trajectoire d'énergie minimale de l'espace des phases, l'état de transition est alors un point-selle d'ordre 1 (*i.e.* un maximum sur une dimension et un minimum selon toutes les autres dimensions de l'espace des phases). Sa détermination est complexe et il s'agira de développer de nouvelles méthodes d'exploration de l'espace des phases pour converger vers ce point-selle.

On peut par exemple commencer par définir différentes géométries (appelées images) par interpolation entre l'état initial et final (voir Figure II.7). Ces structures doivent être

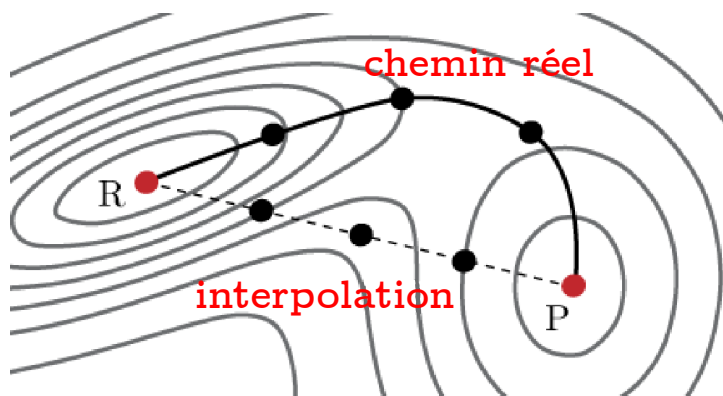


FIGURE II.7 – Première interpolation et chemin convergé à l'aide d'une méthode NEB.

optimisées le long de la coordonnée en évitant qu'elles ne "tombent" dans le minimum le plus proche. Pour ce faire, la méthode NEB (Nudge-Elastic-Band),<sup>30</sup> qui propose une optimisation sous contraintes est utilisée. Ici, la contrainte consiste à ajouter un ressort entre les images. Après plusieurs étapes d'optimisation, les images donnent une bonne approximation du chemin réactionnel, et la structure du point le plus haut en énergie sera proche de l'état de transition. Pour converger de ce point vers la structure exacte de l'état de transition, deux méthodes peuvent être utilisées conjointement<sup>31-33</sup> : le calcul Quasi-Newton, qui consiste à rechercher l'état qui minimise les forces (à savoir la dérivée première de l'énergie), et le calcul Dimer, qui cherche à minimiser l'énergie du système, suivant toutes les directions géométriques sauf une, qui correspond à la coordonnée de réaction. On peut déterminer cette direction à partir des deux points qui encadrent l'état de transition ou encore par un calcul de fréquences. Une fois optimisé, l'état de transition est caractérisé par un calcul de fréquence (voir section II.3.2) pour vérifier qu'il s'agit d'un point-selle d'ordre 1 : la matrice Hessienne de l'énergie potentielle doit présenter une et une seule valeur propre négative (qui correspond à une fréquence imaginaire).

## II.6 Étude de la réactivité électrochimique en surface d'un co-catalyseur

La différence entre un catalyseur hétérogène thermique et le co-catalyseur qui sera étudié ici est la présence d'un potentiel électrochimique imposé par les électrons ou les trous arrivant en surface. Il s'agira donc, en plus de la modélisation de l'interface co-catalyseur/solvant, de tenir compte de ce potentiel électrochimique dans la détermination de la réactivité.

Pour ce faire, nous présenterons ici deux approches, l'approche CHE dans laquelle l'influence du potentiel est traitée par un terme de correction *a posteriori*, et l'approche de charge de surface permettant de traiter explicitement la polarisation.

### II.6.1 Approche CHE

À l'heure actuelle, la méthode prédominante pour déterminer par le calcul la cinétique électrochimique d'un catalyseur est le modèle CHE (*Computational Hydrogen Electrode*) développée initialement pour l'étude de la réaction de l'oxygène dans les piles à combustible.<sup>34</sup> Ce modèle se résume ainsi :

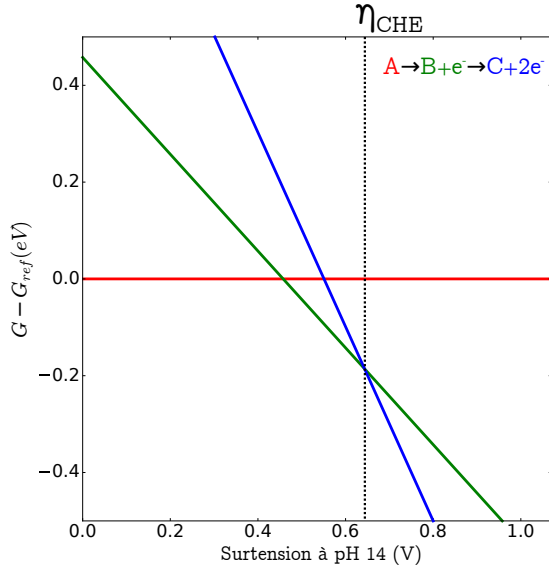
1. L'énergie électronique d'un slab neutre est calculée. Ce résultat donne l'énergie à 0V *vs.* ESH. Par convention, les énergies calculées ici seront assimilées à l'enthalpie libre, notée  $G$ . En effet, en chimie du solide, les variations d'entropie lors d'une réaction sont généralement très faibles et les différences d'énergie peuvent être assimilées à des différences d'énergie libre. L'entropie ne sera alors considérée que pour des petites molécules désorbées de la surface.
2. Chaque transfert d'électron est couplé à un transfert de proton de sorte qu'aucun intermédiaire chargé ne soit impliqué.
3. Le potentiel électrochimique appliqué affecte seulement les étapes électrochimiques.
4. Le potentiel appliqué est exprimé par un terme linéaire proportionnel au nombre d'électrons échangés par rapport à un slab de référence :

$$G(U) - G_{ref}(U) = \Delta G(U) = -neU \quad (\text{II.37})$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés,  $e$  la charge élémentaire et  $U$  le potentiel.

5. On suppose que l'énergie d'hydratation du proton ne dépend pas du potentiel électrochimique ni de l'électrolyte.

Par conséquent, une étape électrochimique endothermique pourra devenir thermodynamiquement favorable à partir d'un certain potentiel appliqué (Figure II.8).



Dans cette figure,

$$G_{ref} = E_A$$

$$G_A(U) - G_{ref} = E_A - G_{ref} - 0 \times U = 0$$

$$G_B(U) - G_{ref} = E_B - G_{ref} - U$$

$$G_C(U) - G_{ref} = E_C - G_{ref} - 2 \times U$$

FIGURE II.8 – Exemple de détermination de la surtension  $\eta$  par la méthode CHE pour la suite de réaction  $A \rightarrow B + e^- \rightarrow C + 2e^-$ . Les droites rouge, verte, et bleue correspondent respectivement à l'énergie de l'intermédiaire A, B et C par rapport à la référence qui est l'intermédiaire A.

Une détermination de la surtension peut alors être proposée : la surtension sera le potentiel minimal qui, ajouté à  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ , permettra à toutes les étapes d'être exothermiques. On la notera  $\eta_{CHE}$ .

Cette approche est très facile à mettre en œuvre car elle nécessite un seul calcul DFT par intermédiaire considéré, sans prendre en compte la polarisation de la surface due au potentiel. Néanmoins, elle fournit des résultats très fidèles aux données expérimentales, ce qui justifie son utilisation très répandue dans la littérature.<sup>35–41</sup>

## II.6.2 Au delà de l'approche CHE : détermination et modification du potentiel électrochimique d'une surface

Dans cette partie, nous chercherons à traiter explicitement le potentiel électrochimique d'une surface. La détermination de cette grandeur par les méthodes de la chimie quantique n'est pas directe car le potentiel n'est pas une variable dans les calculs de chimie quantique. Nous pourrions toutefois y accéder de manière indirecte par modification de la charge du système.

## La méthode de charge de surface

Pour créer un système chargé, on pourra modifier le nombre total d'électrons d'un système neutre. Cependant, le calcul périodique impose que la charge globale d'une maille soit nulle, pour éviter la divergence du potentiel de Coulomb du système étendu infiniment chargé. Pour modéliser une surface chargée, on pourrait recourir à des contre-ions explicites, mais cette approche est très coûteuse en temps de calcul car elle implique plus d'atomes et des grandes super-maillages, auxquels s'ajoute la difficulté du balayage statistique des différentes configurations possibles. On peut pallier à ce problème en utilisant une distribution de charges. La distribution la plus simple est la distribution homogène, mais celle-ci interagit avec la surface et un terme de correction doit être ajouté.<sup>42</sup> Dans cette thèse, la distribution de Poisson-Boltzmann a été utilisée.<sup>43,44</sup> Cette distribution est concentrée proche de la surface du slab, simulant un excès de contre-ions qui viendraient d'un électrolyte. La Figure II.9 illustre la distribution de contre-charges pour un slab positivement chargé.

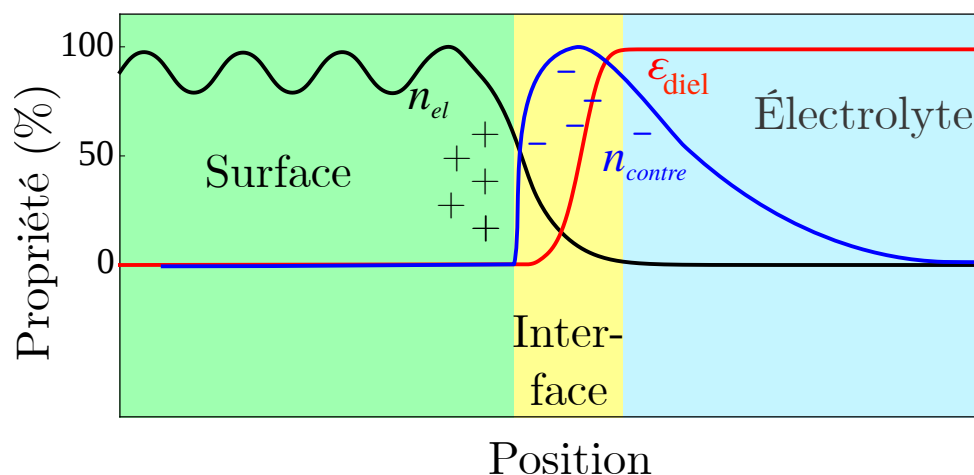


FIGURE II.9 – Représentation d'une interface entre un solide positivement chargé en surface et un électrolyte, avec la distribution de constante diélectrique  $\epsilon_{diel}$  et de contre-charges  $n_{contre}$  associées.  $n_{el}$  désigne la densité électronique calculée par DFT. Ces grandeurs sont tracées en pourcentage de leur valeur maximale et en fonction de la position dans l'interface. Figure inspirée de [44] et [45]

## Travail à charge constante et potentiel constant

Lorsque la charge en surface est nulle, le potentiel est le potentiel d'abandon du solide, qui peut varier pour différents états de surface (différents intermédiaires réactionnels par exemple). Dans le cas d'une surface chargée, le potentiel et la charge seront deux variables du système et on distinguera deux approches pour comparer deux états différents :



- L'approche à charge constante, où les états qui sont comparés possèdent la même charge globale. C'est le cas par exemple lorsqu'un solvant impose une polarisation de surface : la charge partielle de la surface sera constante.
- L'approche à potentiel constant, où la polarisation est imposée par un potentiostat : la charge de surface pourra varier en fonction de l'état de surface considéré.

Dans notre cas, ce sont les porteurs de charge photo-induits qui imposent le potentiel, donc nous travaillerons à potentiel constant. Comme il ne nous est pas possible de fixer le potentiel électrochimique (ce n'est pas une variable du calcul DFT), il faudra pour reproduire cette approche procéder par interpolation de l'énergie calculée pour différentes charges jusqu'à obtenir le potentiel recherché.<sup>46</sup> On peut également réaliser une interpolation des propriétés recherchées en fonction du potentiel et lire la valeur au potentiel choisi sur la courbe d'interpolation. Intéressons nous de plus près à cette courbe d'interpolation, à savoir le lien entre la charge et le potentiel.

### Modèle capacitif et dépendance quadratique au potentiel

Le modèle le plus simple reliant le potentiel  $U$  d'une surface à sa charge  $Q$  est le modèle capacitif, dans lequel la relation est linéaire :  $Q = C \cdot (U - U_0)$ ,  $U_0$  étant le potentiel à charge nulle et  $C$  la capacitance du système. L'énergie de la surface s'écrit alors  $E(U) = E_0 - \frac{1}{2}C \cdot (U - U_0)^2$ , avec  $E_0 = E(U_0)$  l'énergie de la surface non chargée.<sup>47</sup>

Ce modèle capacitif est généralement observé dans le cas d'interfaces métal/électrolyte (voir Figure II.10),<sup>47-50</sup> mais les cas où une interface semi-conducteur/électrolyte a été étudiée sont rares dans la littérature.<sup>51,52</sup>

Nous verrons dans le chapitre IV une utilisation de la méthode de surface dans le cas du co-catalyseur CoOOH qui est un semi-conducteur.

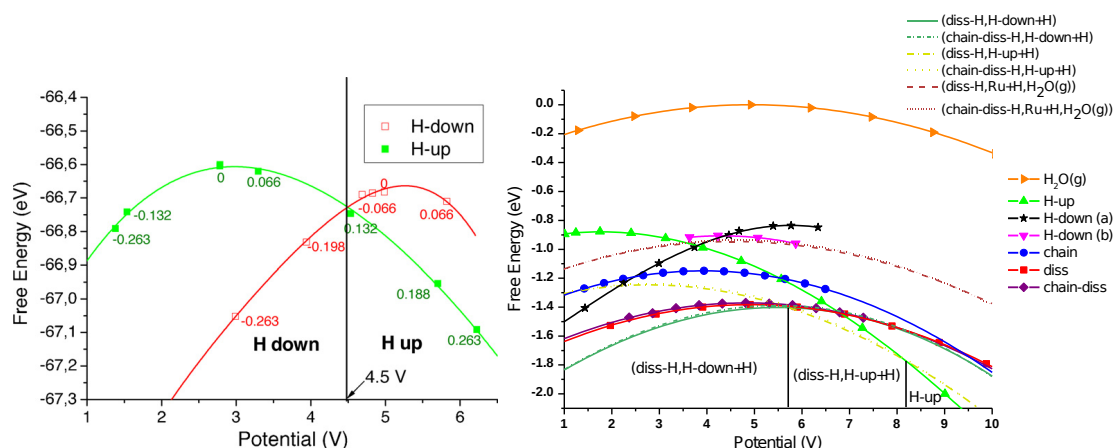


FIGURE II.10 – Exemple de dépendance quadratique énergie-potential observé dans la littérature. Chaque point correspond à différentes charges et les traits pleins représentent les courbes d’interpolation. La figure de gauche compare deux configurations de la molécule d’eau dans le système  $\text{H}_2\text{O}/\text{Pd}(111)^{48}$  et la figure de droite porte sur différentes structures d’hydratation de  $\text{Ru}(001)^{50}$ .

## Références

- (1) LÓPEZ, N. ; ALMORA-BARRIOS, N. ; CARCHINI, G. ; BŁOŃSKI, P. ; BELLAROSA, L. ; GARCÍA-MUELAS, R. ; NOVELL-LERUTH, G. ; GARCÍA-MOTA, M. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 2405–2417.
- (2) THOMAS, L. H. *Math. Proc. Cam. Phi. Soc.* **1927**, 23, 542–548.
- (3) FERMI, E. *Zeit. Phys.* **1926**, 36, 902–912.
- (4) FERMI, E. *Zeit. Phys.* **1928**, 48, 73–79.
- (5) HOHENBERG, P. ; KOHN, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864–B871.
- (6) PERDEW, J. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- (7) PERDEW, J. P. ; KURTH, S. ; ZUPAN, A. ; BLAHA, P. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 2544–2547.
- (8) ADAMO, C. ; BARONE, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170.
- (9) HEYD, J. ; SCUSERIA, G. E. ; ERNZERHOF, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 8207–8215.
- (10) HEYD, J. ; PERALTA, J. E. ; SCUSERIA, G. E. ; MARTIN, R. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 174101.
- (11) DUDAREV, S. ; BOTTON, G. *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 1505–1509.
- (12) STEINMANN, S. N. ; CORMINBOEUF, C. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 044117.

- 
- (13) STEINMANN, S. N. ; CORMINBOEUF, C. *J. Chem. Theor. Comput.* **2011**, *7*, 3567–3577.
- (14) MONKHORST, H. J. ; PACK, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- (15) DOVESI, R. ; ORLANDO, R. ; ERBA, A. ; ZICOVICH-WILSON, C. M. ; CIVALLERI, B. ; CASASSA, S. ; MASCHIO, L. ; FERRABONE, M. ; DE LA PIERRE, M. ; D'ARCO, P. ; NOËL, Y. ; CAUSÀ, M. ; RÉRAT, M. ; KIRTMAN, B. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 1287–1317.
- (16) KRESSE, G. ; JOUBERT, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (17) KRESSE, G. ; HAFNER, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269.
- (18) KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (19) KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J. *Comput. Mat. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (20) TOMASI, J. ; PERSICO, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027–2094.
- (21) DOVESI, R. ; CIVALLERI, B. ; ROETTI, C. ; SAUNDERS, V. R. ; ORLANDO, R. in *Rev. Comp. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd : 2005 ; chap. 1, p. 1–125.
- (22) MATHEW, K. ; SUNDARARAMAN, R. ; LETCHWORTH-WEAVER, K. ; ARIAS, T. A. ; HENNIG, R. G. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 084106.
- (23) BREDAS, J.-L. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 17–19.
- (24) LE BAHERS, T. ; RÉRAT, M. ; SAUTET, P. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5997–6008.
- (25) JAIN, M. ; CHELIKOWSKY, J. R. ; LOUIE, S. G. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 1–5.
- (26) CROWLEY, J. M. ; TAHIR-KHELI, J. ; GODDARD, W. A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1198–1203.
- (27) MARQUES, M. A. ; VIDAL, J. ; OLIVEIRA, M. J. ; REINING, L. ; BOTTI, S. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 1–5.
- (28) LE BAHERS, T. ; TAKANABE, K. *J. Photochem. Photobiol. C* **2019**, 1–22.
- (29) MASCHIO, L. ; KIRTMAN, B. ; ORLANDO, R. ; RÉRAT, M. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 204113.
- (30) HENKELMAN, G. ; JÓNSSON, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978–9985.
- (31) HENKELMAN, G. ; JÓNSSON, H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7010–7022.
- (32) HEYDEN, A. ; BELL, A. T. ; KEIL, F. J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 224101.
- (33) KÄSTNER, J. ; SHERWOOD, P. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 014106.
-

- 
- (34) NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892.
- (35) STAMENKOVIC, V.; MUN, B. S.; MAYRHOFFER, K. J.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M.; ROSSMEISL, J.; GREELEY, J.; NØRSKOV, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2897–2901.
- (36) ROSSMEISL, J.; QU, Z.-W.; ZHU, H.; KROES, G.-J.; NØRSKOV, J. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *607*, 83–89.
- (37) FERRIN, P.; NILEKAR, A. U.; GREELEY, J.; MAVRIKAKIS, M.; ROSSMEISL, J. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 3424–3431.
- (38) GREELEY, J.; STEPHENS, I. E.; BONDARENKO, A. S.; JOHANSSON, T. P.; HANSEN, H. A.; JARAMILLO, T. F.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J. K. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 552–556.
- (39) KEITH, J. A.; JERKIEWICZ, G.; JACOB, T. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2779–2794.
- (40) BANDARENKA, A. S.; VARELA, A. S.; KARAMAD, M.; CALLE-VALLEJO, F.; BECH, L.; PEREZ-ALONSO, F. J.; ROSSMEISL, J.; STEPHENS, I. E. L.; CHORKENDORFF, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11845–11848.
- (41) MAN, I. C.; SU, H.-Y.; CALLE-VALLEJO, F.; HANSEN, H. A.; MARTÍNEZ, J. I.; INOGLU, N. G.; KITCHIN, J.; JARAMILLO, T. F.; NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1159–1165.
- (42) TAYLOR, C. D.; WASILESKI, S. A.; FILHOL, J. S.; NEUROCK, M. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 1–16.
- (43) <https://github.com/henniggroup/VASPsol>.
- (44) MATHEW, K.; HENNIG, R. G. *Cond. Matter. Mtrl. Sci.* **2016**, 1–6.
- (45) GAUTHIER, J. A.; RINGE, S.; DICKENS, C. F.; GARZA, A. J.; BELL, A. T.; HEAD-GORDON, M.; NØRSKOV, J. K.; CHAN, K. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 920–931.
- (46) CHAN, K.; NØRSKOV, J. K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2663–2668.
- (47) STEINMANN, S. N.; MICHEL, C.; SCHWIEDERNOCH, R.; SAUTET, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13949–13963.
- (48) FILHOL, J. S.; DOUBLET, M. L. *Catal. Today* **2013**, *202*, 87–97.
- (49) TAYLOR, C. D.; WASILESKI, S. A.; FILHOL, J. S.; NEUROCK, M. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 1–16.
- (50) LESPES, N.; FILHOL, J. S. *Surf. Sci.* **2015**, *631*, 8–16.
-

- (51) HUANG, Y.; NIELSEN, R. J.; GODDARD, W. A. *J. Am. Chem. Soc* **2018**, *140*, 16773–16782.
- (52) WATANABE, E.; USHIYAMA, H.; YAMASHITA, K. *ACS Appl. Mat. Interf.* **2017**, *9*, 9559–9566.

# Chapitre III

## Étude de semi-conducteurs de la famille BiCuOS

Le travail présenté dans ce chapitre a été réalisé en collaboration avec le centre KAUST en Arabie Saoudite. Il s'agit d'une collaboration entièrement théorique pour les travaux qui concernent la section III.2 et théorie/expérience pour la section III.3. Ces collaborations ont mené à deux publications [1] et [2].

### III.1 Introduction

Les efforts récents de synthèse et de caractérisation de nouveaux semi-conducteurs pour la photodissociation de l'eau ont mené au développement de diverses familles de matériaux, dont les oxynitrures,<sup>3,4</sup> les oxysulfures,<sup>5,6</sup> et les carbonitrures.<sup>6-8</sup> Malgré les efforts investis dans cette recherche, l'efficacité de conversion maximale obtenue expérimentalement est encore loin de la valeur idéale définie par la thermodynamique.<sup>9,10</sup> Le développement de nouveaux semi-conducteurs est donc toujours d'actualité.

Dans ce contexte, nous avons décidé d'étudier les propriétés des oxychalcogénures de la famille  $M^{III}M^I OCh$  ( $Ch = S, Se$  ou  $Te$ ), où  $M^{III}$  désigne un métal trivalent tel que Bi(III), et  $M^I$  un métal monovalent tel que Cu(I).

Ces semi-conducteurs ont été étudiés pour diverses applications, principalement pour des semi-conducteurs transparents de type  $p$ ,<sup>11</sup> des matériaux thermoélectriques,<sup>12</sup> ainsi que pour des applications photovoltaïques.<sup>13</sup> Leur structure cristalline appartient au système tétragonal avec le groupe d'espace  $P4/nmm$ , constitué d'un empilement de couches oxyde  $M^{III}O$  et chalcogénure  $M^I Ch$  comme montré en Figure III.1. La voie classique de préparation de ces matériaux est une réaction à l'état solide exigeant une haute température.<sup>14</sup> Cependant dans le cas des sulfures comme BiCuOS, une voie hydrother-

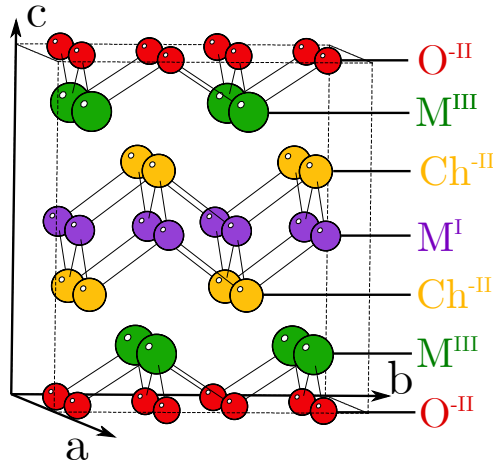


FIGURE III.1 – Structure cristalline des oxychalcogénures  $M^{III}M^I O Ch$ . Pour des raisons de clarté la supermaille  $2 \times 2 \times 1$  est représentée. Les atomes  $M^{III}$ ,  $M^I$ , O et Ch sont représentés respectivement en vert, violet, rouge et jaune.

male a été proposée dans la littérature pour cette synthèse, permettant d'obtenir des nano-particules généralement plus adaptées à la (photo)catalyse.<sup>15</sup> Pour cette raison, le travail présenté dans ce chapitre porte sur les oxysulfures.

## III.2 Étude des composés de type $Bi_{1-x}(RE)_x CuOS$ , RE=La, Y, Gd, Lu

### III.2.1 Introduction

Le composé  $BiCuOS$  a un bandgap autour de 1,1 eV<sup>11,16</sup> et les composés  $RECuOS$  (RE=La,Ce, Pr, Nd) ont des bandgaps autour de 3 eV.<sup>16</sup> Ces matériaux ont un bandgap respectivement trop bas et trop élevé pour des applications en photodissociation de l'eau. La question posée ici est la suivante : est-il possible de développer *in silico* une solution solide de formule  $Bi_{1-x}(RE)_x CuOS$  (RE désignant une terre rare) et vérifiant toutes les exigences requises pour la photodissociation de l'eau et notamment un bandgap entre 1,8 et 2,2 eV ? Comme le sous-réseau de Bi sera constitué d'ions Bi et RE, la substitution sera isovalente car le degré d'oxydation des ions RE sera également +3. À la différence des travaux portant sur le dopage aliovalent de composés  $M^{III}M^I O Ch$  pour pouvoir ajuster la concentration de porteurs de charges,<sup>12,17,18</sup> l'objectif du dopage isovalent est de modifier les propriétés intrinsèques du semi-conducteur. Tous les éléments RE n'ont pas été étudiés. Ceux que nous avons choisis sont ceux qui n'ont pas de contribution d'électrons *f* dans les bandes frontières, car les électrons localisés (tels que les électrons *f*) peuvent induire des

états dans la bande interdite jouant le rôle de centres de recombinaison de l'exciton ou des porteurs de charge. Au degré d'oxydation +3, les éléments La et Lu ont des orbitales respectivement entièrement vacantes et entièrement vides, qui ne contribuent pas aux bandes frontières. L'élément Y qui n'est pas un lanthanide a également été choisi car il fait partie de la famille des terres rares et n'a pas d'électron  $f$ . Enfin, Gd a aussi été choisi car la première transition  $f - f$  du Gd(III) se situe au delà de 3,8 eV,<sup>19</sup> ce qui est notablement plus élevé que le bandgap ciblé. Nous supposons que cette transition  $f - f$  ne contribuera pas aux bandes frontières. Par convention, nous appellerons les éléments RE dopants même si leur concentration sera amenée à être plus élevée que celle de Bi.

### III.2.2 Méthodologie

Toutes les solutions solides ont été obtenues en substituant les atomes Bi dans la structure BiCuOS par les atomes RE correspondants. Pour atteindre différentes compositions Bi/RE, une supermaille  $2 \times 2 \times 1$  contenant 8 positions Bi a été construite, ce qui nous donne l'opportunité d'accéder aux compositions  $\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x\text{CuOS}$  avec  $x = 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,625; 0,75$  et  $0,875$ . Dans le cas de  $x = 0,125$ , il n'y a qu'une seule configuration de substitution possible car les 8 positions Bi sont équivalentes. Cependant pour  $x = 0,25; 0,375$  et  $0,5$ , nous avons plusieurs choix non-équivalents pour placer les éléments RE (voir Figure III.2 et Figure A.1 en annexe), ce qui mène à respectivement 2, 3 et 6 possibilités. Par conséquent toutes les structures non-équivalentes ont été étudiées. Enfin, pour les trois dernières compositions au delà de  $x = 0,5$ , les structures ont été obtenues par inversion des positions Bi et RE depuis les structures " $1 - x$ " correspondantes.

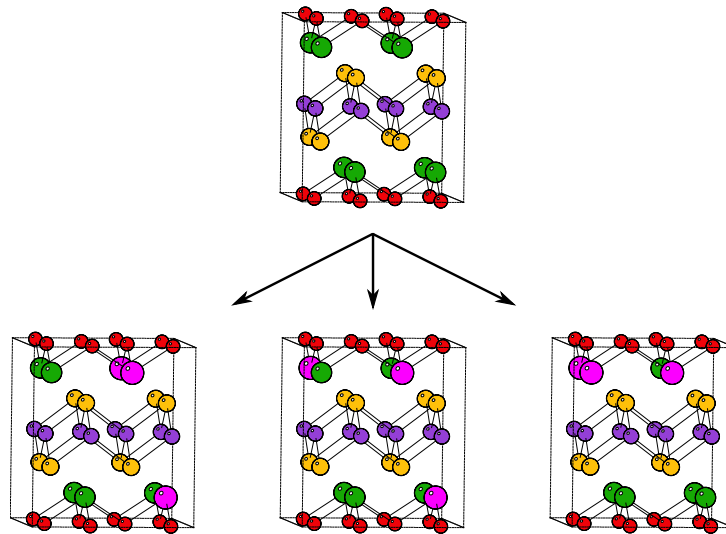
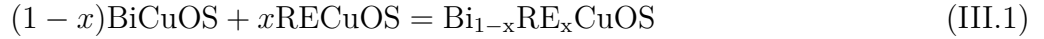


FIGURE III.2 – Exemples de structures non-équivalentes pour  $x = 0,375$ . Les atomes Bi, La, Cu et O sont représentés respectivement en vert, rose, violet, rouge et jaune.



Pour chaque composition, la configuration la plus stable a été déterminée après une optimisation de géométrie. Nous savons que les composés purs BiCuOS et RECuOS peuvent être synthétisés, ce qui signifie qu'ils sont stables thermodynamiquement. Pour étudier la stabilité thermodynamique des solutions solides  $\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x\text{CuOS}$ , la réaction de dopage III.1 a été considérée, et l'énergie de cette réaction, définie par l'équation III.2 a été calculée à partir des énergies électroniques SCF. Une valeur négative signifie que la solution solide est plus stable thermodynamiquement que les composés purs, tandis qu'une valeur positive signifie que le système aura tendance à donner des composés purs séparés plutôt qu'une solution solide. L'enthalpie libre associée à cette réaction a été calculée (équation III.3) en prenant en compte l'entropie de mélange entre les deux espèces, définie par l'équation III.4 où le facteur 8 correspond aux 8 sites du sous-réseau de Bi dans la super-maille. Pour le calcul de  $\Delta G$ , une température de 473 K a été prise en compte, basée sur la température standard de la synthèse hydrothermale de BiCuOS.



$$\Delta E = E(\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{CuOS}) - (1 - x)E(\text{BiCuOS}) - xE(\text{RECuOS}) \quad (\text{III.2})$$

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S_{mix} \quad (\text{III.3})$$

$$\Delta S_{mix} = 8k_B[x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)] \quad (\text{III.4})$$

Les propriétés listées dans le chapitre II (à savoir le bandgap  $\mathbf{E_g}$ , les masses effectives  $\mathbf{m^*}$ , les constantes diélectriques électroniques  $\epsilon_\infty$  et vibrationnelles  $\epsilon_{vib}$  et l'énergie de liaison de l'exciton  $\mathbf{E_b}$ ) ont été calculées pour chaque composition de solution solide à partir de la configuration la plus stable. Comme l'erreur sur le bandgap de la fonctionnelle utilisée (HSE06) est de l'ordre de 10 %, le critère retenu sur le bandgap a été élargi de l'intervalle 1,8-2,2 eV à 1,6-2,4 eV. Le modèle de Wannier présenté au chapitre I pour l'énergie de dissociation de l'exciton  $\mathbf{E_b}$  convient ici car le rayon de l'exciton dans les matériaux tels que MCuOS est plus large que quelques mailles unitaires.

Pour le calcul des masses effectives, les directions cristallographiques choisies sont liées à la structure en couches des solides MCuOS. Il s'agit des directions intra-couches  $\langle 110 \rangle$  et inter-couches  $\langle 001 \rangle$ .

### III.2.3 Détails calculatoires

Les calculs d'énergie totale ont été effectués dans le contexte de la DFT périodique en utilisant l'approche PAW telle qu'implémentée dans le code VASP (version 5.3.5)<sup>20–23</sup>. Les électrons de coeur ont été décrits par des pseudo-potentiels. Les configurations élec-

troniques des électrons de valence sont  $6s^2 6p^3$  pour Bi,  $3d^1 4s^1$  pour Cu,  $3s^2 3p^4$  pour S,  $2s^2 2p^4$  pour O,  $5p^6 6s^2 5d^1$  pour La, Gd et Lu, et  $4s^2 4p^6 5s^2 4d^1$  pour Y. Les optimisations de géométrie ont été effectuées à l'aide de la fonctionnelle GGA PBE.<sup>24</sup> La zone de Brillouin a été échantillonnée par une grille de points- $k$   $8 \times 8 \times 8$  centrée en  $\Gamma$ . L'énergie de troncation de la base a été fixée à 600 eV et le critère de convergence en énergie pour les cycles SCF a été définie à  $10^{-7}$  eV par maille. Lors des optimisations de géométrie les positions atomiques ainsi que les paramètres de maille ont été relaxés jusqu'à ce que les forces résiduelles soient inférieures à  $0,01 \text{ eV.Å}^{-1}$ .

Pour améliorer la précision des propriétés électroniques calculées, la fonctionnelle hybride à séparation de portée HSE06 a été employée.<sup>25-27</sup> Les calculs correspondants ont été effectués par un simple point à partir de la géométrie obtenue au niveau PBE, avec une grille de points- $k$  de  $4 \times 4 \times 4$  et une énergie de troncation de la base de 400 eV. Comme le système contient des métaux lourds, des calculs incluant le couplage spin-orbite ont été effectués par nos collaborateurs à l'aide de l'approximation non-colinéaire implémentée dans VASP.<sup>28</sup>

Les occupations électroniques ont été déterminées par la méthode de smearing gaussien en utilisant un smearing de 0,01 eV. Le tenseur diélectrique électronique  $\epsilon_\infty$  de chaque matériau a été calculé au niveau HSE06 en utilisant le modèle de réponse auto-cohérent à un champ électrique externe fini (SCR-FEF)<sup>29,30</sup>, dans le but de tenir compte des effets de champ local. Le tenseur diélectrique vibrationnel  $\epsilon_{vib}$  a été calculé au niveau PBE en utilisant la méthode de réponse linéaire de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT). La fonctionnelle HSE06 n'a pas été choisie pour ce calcul en raison de coûts calculatoires élevés. Le tenseur diélectrique statique macroscopique total  $\epsilon_r$  a ensuite été obtenu dans les trois directions principales en sommant les deux contributions électronique et vibrationnelle. Ce protocole calculatoire, basé principalement sur HSE06 pour les propriétés électroniques, a déjà été testé sur plusieurs semi-conducteurs basés sur le bismuth, ce qui souligne sa fiabilité.<sup>13,31</sup>

## III.2.4 Résultats

### Thermodynamique des solutions solides

La stabilité thermodynamique de tous les composés en fonction de la composition de dopage a été analysée suite au calcul des énergies électroniques calculées (équation III.2) et des enthalpies libres (équation III.3), comme décrit dans la section méthodologique III.2.2 (équation III.1). Comme expliqué précédemment, plusieurs arrangements Bi-RE ont été testés pour chaque concentration de dopage. La Figure III.3 présente l'énergie de

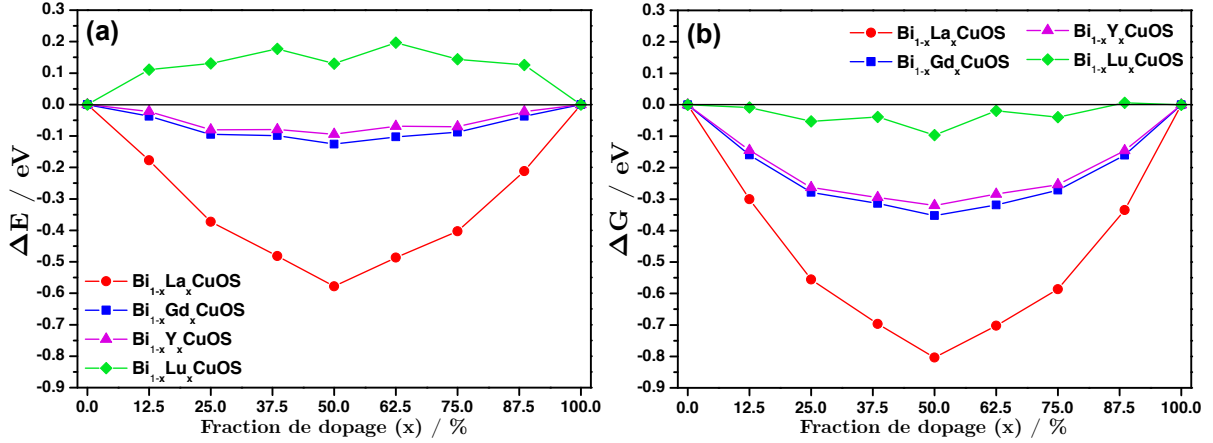


FIGURE III.3 – Énergie calculée (a) et enthalpie libre (b) associées à la réaction III.1 en fonction de la concentration de dopage pour la configuration la plus stable.

mélange obtenue pour la conformation la plus stable de chaque dopant à une concentration donnée.

Le dopage par La donne clairement la solution solide la plus stable. Bien qu'expérimentalement, le dopage par La de BiCuOS n'ait jamais été étudié, le dopage par La du composé similaire BiCuOSe a été le sujet de deux publications.<sup>32,33</sup> Les auteurs de ces travaux ont pu incorporer des atomes de lanthane dans BiCuOSe à hauteur de 12,5 %, ce qui confirme la stabilité du dopage par La. Les dopages par Gd et Y sont également stables thermodynamiquement, et la contribution de l'entropie de mélange contribue grandement à la stabilisation. Le comportement obtenu pour Lu est différent : d'un point de vue purement électronique, le mélange est instable quelle que soit la concentration. Cependant, en prenant en compte l'entropie de mélange, l'enthalpie libre devient légèrement négative. Ceci signifie que la solution solide  $\text{Bi}_{1-x}\text{Lu}_x\text{CuOS}$  devrait être très difficile à obtenir expérimentalement et seulement à haute température pour favoriser la contribution entropique.

Parmi les différentes configurations testées, il est intéressant de noter que la configuration la plus stable pour le dopage au La correspond à chaque fois au mélange parfait des ions Bi et La dans leur sous-réseau. Au contraire, pour le dopage au Lu, les configurations les plus stables révèlent une séparation claire des ions Bi et Lu en deux couches séparées du sous-réseau. Pour le dopage au Gd et Y, le comportement est intermédiaire. Nous pouvons comprendre l'affinité de Bi avec La et la répulsion entre Bi et Lu en traçant l'énergie de mélange calculée pour un dopage de 50 % en fonction du rayon ionique du dopant (Figure III.4). La stabilité du mélange La-Bi s'explique par des rayons ioniques proches entre les deux ions, tandis que la difficulté du mélange Bi-Lu est due à une grande différence de rayons ioniques. Dans ce contexte également, Gd et Y présentent des résultats

intermédiaires.

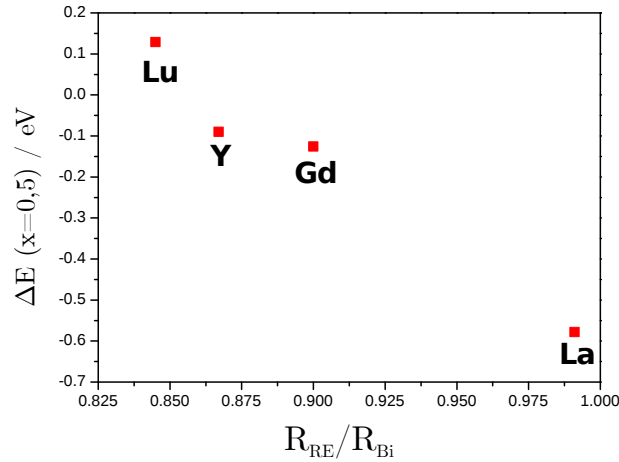


FIGURE III.4 – Énergie de mélange pour le dopage de 50% en fonction du rapport entre le rayon ionique de la terre rare (au degré d'oxydation III) et celui de Bi (au degré III également).<sup>34</sup>

### Bandgaps et densités d'états

Le bandgap calculé pour la configuration la plus stable de chaque concentration en dopant et pour chaque dopant est présenté en Figure III.5. Expérimentalement, seuls les bandgaps des composés purs sont connus, respectivement 1,07 eV et 3,14 eV pour BiCuOS et LaCuOS.<sup>11,16</sup> D'après la Figure III.5a, nous voyons que les bandgaps calculés sont respectivement de 1,15 eV et 2,95 eV, ce qui confirme la précision du protocole calculatoire.

Pour tous les dopants, le bandgap augmente de façon monotone depuis celui de BiCuOS pur (1,15 eV) jusqu'à celui de BiREOS pur (autour de 2,7-2,9 eV). Le dopage par La présente la variation la plus continue tandis que les trois autres dopants présentent une variation de type palier.

Ce résultat peut s'expliquer par l'analyse thermodynamique précédente : d'une part, le dopage par La donne comme structure la plus stable un bon mélange de Bi et La quelle que soit la concentration en La, ce qui conduit bien à une variation douce. D'autre part, pour RE=Gd, Y et Lu, les structures les plus stables ont été obtenues lorsque Bi et RE sont positionnés dans des couches différentes de la maille (qui contient deux couches de positions Bi), ce qui est à l'origine du comportement différent. Lorsque  $x < 0,5$ , les éléments Bi sont majoritaires devant RE et constituent des couches BiCuOS pur. Ces couches gouvernent le bandgap qui reste autour de 1,15 eV. Au contraire, lorsque  $x > 0,5$  les atomes de Bi sont dilués par les éléments RE, ce qui conduit à un bandgap qui converge

rapidement vers celui de RECuOS autour de 2,9 eV. Seules quelques compositions pour chaque dopant conduisent à un bandgap situé dans la fenêtre de 1,6-2,4 eV représentée par des lignes horizontales noires dans la Figure III.5.

La nature du bandgap est indirecte pour BiCuOS et directe pour RECuOS (au point  $\Gamma$ ). Pour la solution solide  $\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x\text{CuOS}$ , le bandgap reste direct à l'exception de certaines compositions, marquées par une astérisque dans la Figure III.5.

Les densités d'états de toutes les concentrations de dopage des composés  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuOS}$  et  $\text{Bi}_{1-x}\text{Lu}_x\text{CuOS}$  ont été calculées et tracées dans la Figure III.6 pour visualiser l'évolution de la structure électronique. Les bandes de valence de ces composés sont à chaque fois une combinaison d'orbitales  $3d$  de Cu et  $3p$  de S. Pour BiCuOS pur, la bande de conduction est gouvernée seulement par les orbitales  $6p$  de Bi. Cependant, pour  $\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x\text{CuOS}$ , si la contribution de Bi dans la BC est majoritaire pour  $x < 0,5$ , les orbitales  $5d$  de RE interviennent et la contribution prédominante à la BC est due à une combinaison des orbitales  $5d$  de RE et  $6p$  de Bi.

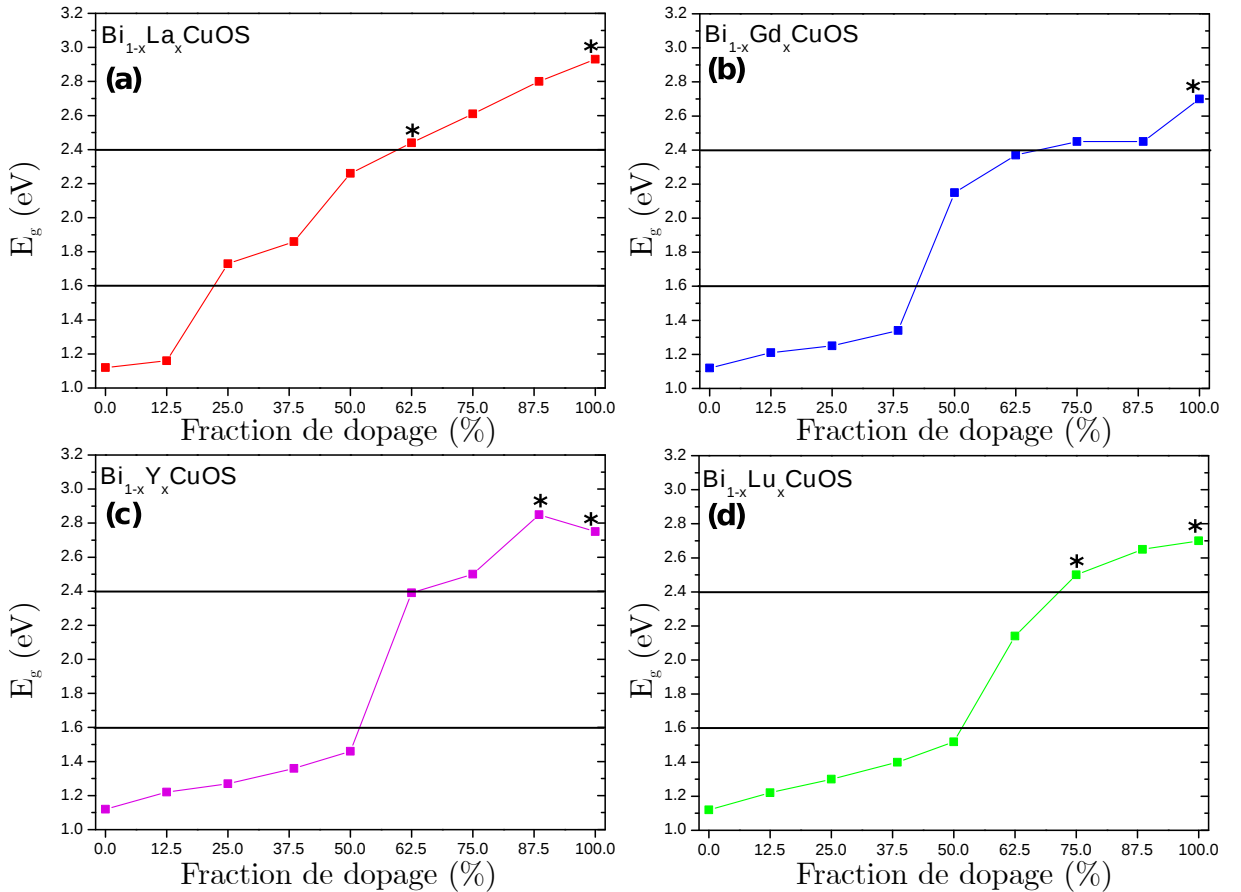


FIGURE III.5 – Bandgaps calculés des solutions solides  $\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x\text{CuOS}$  en fonction de  $x$  au niveau HSE06 + couplage spin orbite. Les lignes horizontales indiquent la fenêtre cible de 1,6-2,4 eV pour des applications en photodissociation de l'eau. Tous les bandgaps sont indirects sauf ceux marqués d'une astérisque.

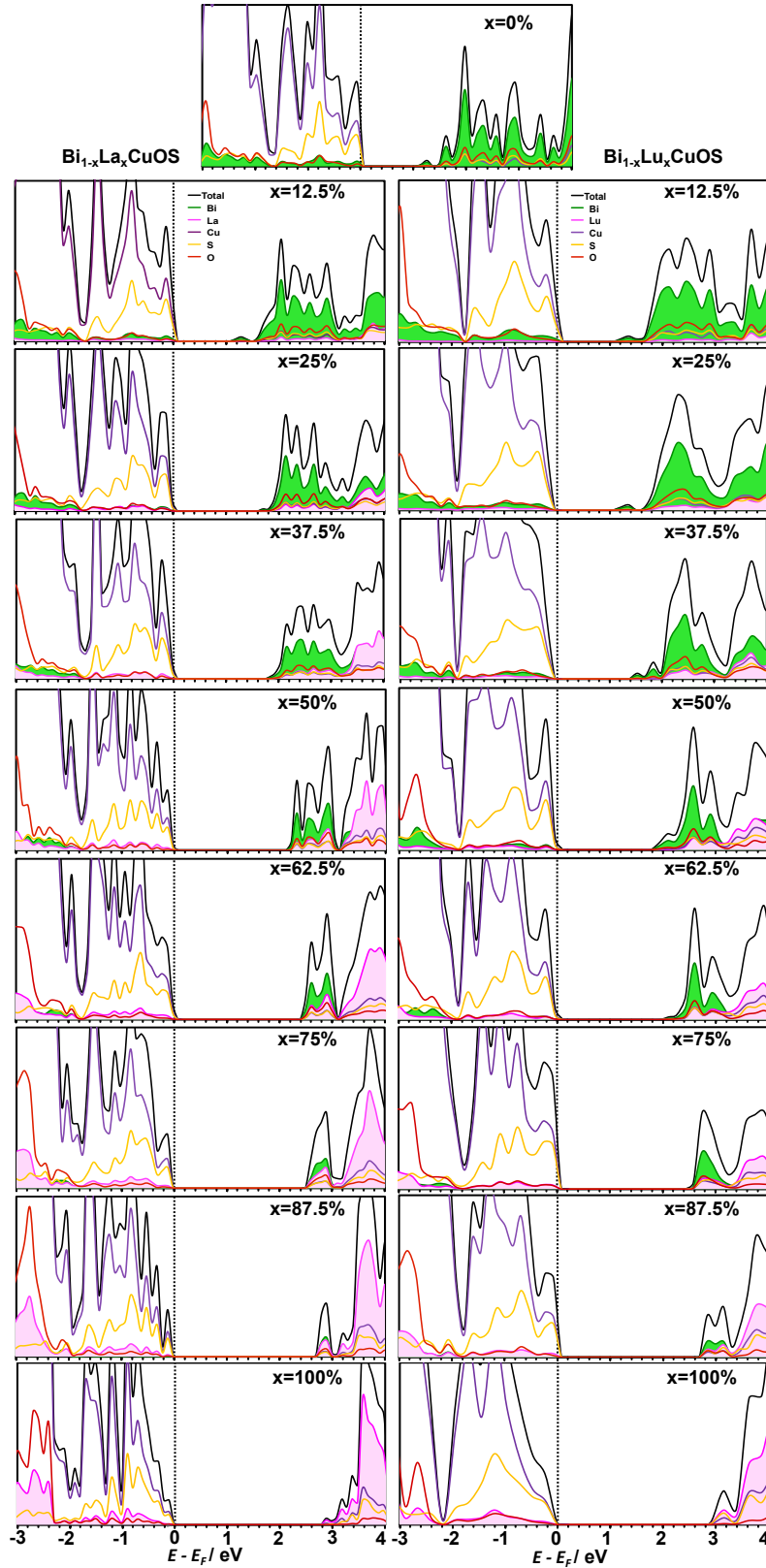


FIGURE III.6 – Densités d'états (DOS) calculées pour RE=La (à gauche) et Lu (à droite). Les traits noirs, rouges, jaunes, violets, verts et roses correspondent respectivement à la DOS totale et projetée sur O,S,Cu,Bi et RE

Sur ces mêmes composés, lorsque l'on trace l'évolution de la largeur de la BC (en eV) en fonction du taux de dopage (Figure III.7), on constate que la BC devient de plus en plus étroite lorsque  $x$  augmente. Cette observation est expliquée par la théorie de liaison forte à l'état solide dans laquelle la largeur de bande est directement proportionnelle à la coordinence–nombre de plus proches voisins, noté  $z_{Bi}$ – et à l'intégrale de résonance–notée  $\beta_{Bi}$  (équation III.5). Les éléments RE remplacent les Bi comme plus proches voisins, réduisant ainsi la largeur de la bande de conduction ce qui conduit à l'augmentation du bandgap.

$$W_{Bi} \propto z_{Bi} \cdot \beta_{Bi} \quad (III.5)$$

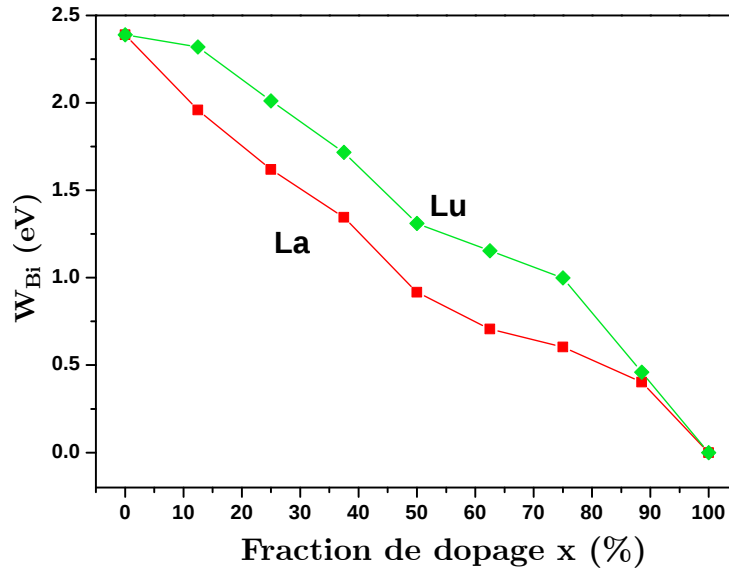


FIGURE III.7 – Largeur de bande, en eV, de la bande de conduction (principalement localisée sur les atomes Bi) pour le dopage au La (rouge) et Lu (vert)

Comme le dopage par La donne un meilleur mélange que le dopage par Lu, les atomes de Bi sont plus dilués dans le premier cas. Ceci explique pourquoi, pour une fraction de dopage donnée, la largeur de la BC est plus faible dans le cas de La que dans le cas de Lu.

### Masses effectives

Le calcul des masses effectives n'est pas une tâche directe, et est une procédure coûteuse en temps et en ressources calculatoires. Pour cette raison, cette propriété n'a été estimée que pour des compositions entre 0 % et 62 % pour les dopants La et Lu. En effet il s'agit

des concentrations les plus pertinentes pour la photodissociation de l'eau et La et Lu sont les substituants à Bi qui provoquent les comportements les plus différents. Pour les dopages au Gd et Y, seules les masses effectives des compositions correspondant à un bandgap dans la fenêtre 1,6-2,4 eV ont été calculées (voir Figure III.5).

Comme décrit dans la section méthodologique III.2.2, les masses effectives ont été calculées pour les directions intra-couches  $\langle 110 \rangle$  et inter-couches  $\langle 001 \rangle$  de la structure. Les résultats pour les masses effectives de l'électron sont présentées Figure III.8 tandis que les masses effectives des trous sont présentées en annexe (Tableau A.1).

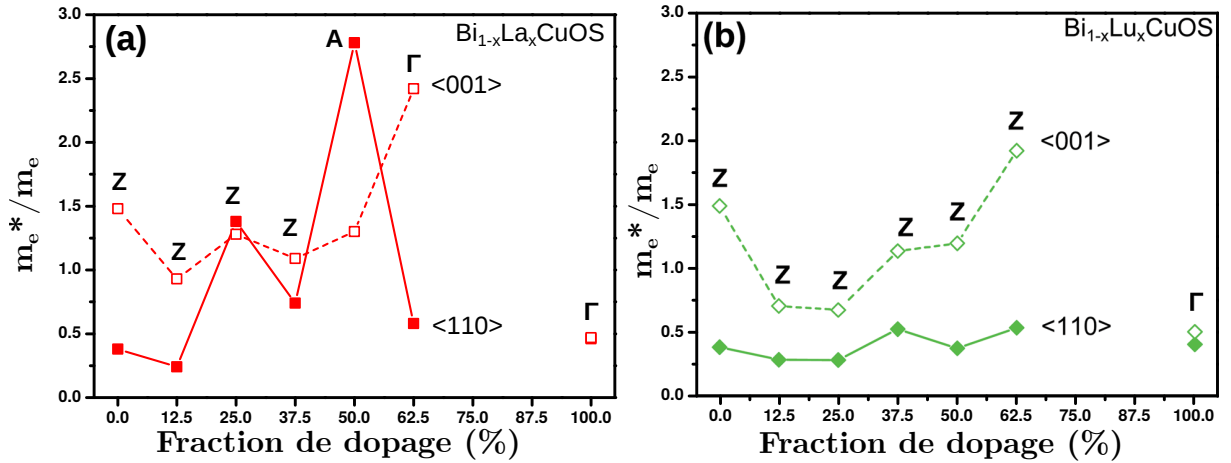


FIGURE III.8 – Masses effectives des électrons calculées suivant les directions intra-couches ( $\langle 110 \rangle$ ) et inter-couches ( $\langle 001 \rangle$ ) pour les dopages au La (rouge) et Lu (vert). Les lettres au dessus de chaque concentration correspondent à la notation du minimum de la bande de conduction utilisée pour extraire les masses effectives.

Pour BiCuOS pur, une forte anisotropie est observée pour  $m_e^*$ , ce qui a déjà été mentionné dans une étude précédente.<sup>13</sup> Cette anisotropie est liée à la structure qui favorise le transport d'électrons au sein d'une couche devant le transport inter-couches. Il est intéressant de constater que même si tous les composés de substitution BiREOS présentent cette anisotropie, elle est moins marquée que pour BiCuOS. Deux raisons expliquent ce phénomène : la nature différente des orbitales impliquées dans la bande de conduction, et la nature différente du vecteur- $k$  lorsque la bande de conduction est minimale (point Z pour BiCuOS et  $\Gamma$  pour BiREOS).

Comme attendu, les masses effectives sont sensibles au dopage, mais leur variation est plus difficile à interpréter que pour  $E_g$ . Plusieurs facteurs affectent l'évolution des masses effectives lors du dopage, ce qui explique la difficulté de l'interprétation. Les trois paramètres principaux impliqués dans cette variation sont le nombre moyen de d'ions Bi dans la coordinence d'un ion Bi, la distance Bi-Bi et la nature différente du vecteur- $k$  pour le minimum de la bande de conduction selon la composition. Nous pouvons interpréter



quelques tendances générales.

Il est assez surprenant de constater que pour des dopages faibles ( $x=12,5\%$ ),  $m_e^*$  diminue. Ceci peut être attribué à la diminution de la distance Bi-Bi de  $3,770\text{ \AA}$  pour BiCuOS à  $3,740\text{ \AA}$  dans  $\text{Bi}_{0,875}\text{La}_{0,125}\text{OS}$  et  $2,751\text{ \AA}$  dans  $\text{Bi}_{0,875}\text{Lu}_{0,125}\text{OS}$ , ce qui augmente l'interaction Bi-Bi et implique une masse effective plus faible. Ce comportement surprenant a été observé expérimentalement sur le composé BiCuOSe dopé au La par Liu *et. al.* qui ont mesuré une augmentation de la conductivité pour des dopages allant de  $0\%$  à  $12,5\%$ .<sup>32,33</sup>

Pour des dopages plus élevés en La, la tendance générale est une augmentation des masses effectives relativement à BiCuOS pour  $x > 12,5\%$  pour la direction intra-couche tandis que la direction inter-couche est peu affectée. Dans le cas de Lu, pour  $x < 50\%$  les masses effectives sont plus basses que pour BiCuOS. La raison de ce comportement est la ségrégation des dopants Lu dans une même couche, ce qui laisse une couche entièrement constituée d'atomes de Bi comme dans BiCuOS mais avec une distance Bi-Bi plus courte en raison de la diminution des paramètres de maille. Au delà de  $50\%$  de dopage, il n'y a plus de couche de Bi seul et les masses effectives augmentent significativement.

### Constantes diélectriques

Les contributions électroniques ( $\epsilon_\infty$ ) et totales ( $\epsilon_r$ ) sont présentées pour les configurations de dopage les plus stables en Figure III.9.

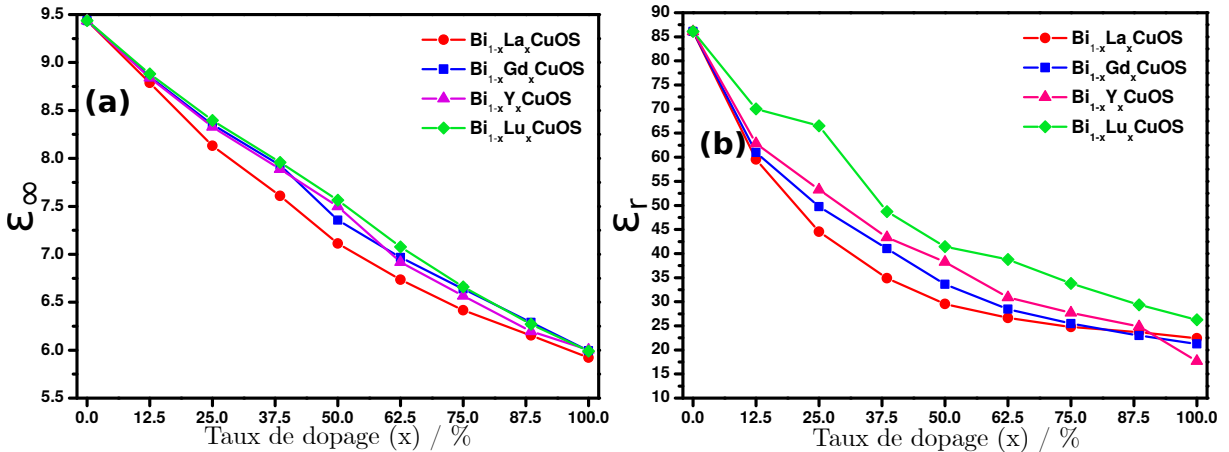


FIGURE III.9 – Variation des constantes diélectriques électroniques (a) et totales (b) en fonction du taux de dopage.

Pour les composés purs,  $\epsilon_\infty$  et  $\epsilon_r$  sont toutes les deux notablement plus élevées pour BiCuOS que pour RECuOS. Deux raisons expliquent ce résultat : la plus grande polarisabilité de Bi en comparaison à RE (ce qui influence  $\epsilon_\infty$ ), et les modes de vibrations qui sont plus mous pour les composés basés sur Bi que ceux basés sur RE. En effet Bi est

plus lourd que les terres rares considérées. Pour la solution solide,  $\epsilon_\infty$  décroît de façon quasi-linéaire lorsque le taux de dopage augmente, quelle que soit la nature du dopage. Au contraire, la contribution vibrationnelle –qui est la principale contribution à  $\epsilon_r$ – est plus sensible à la concentration de dopage et à la nature du dopant. Pour  $x > 0,5$ ,  $\epsilon_r$  est très proche de la valeur de RECuOS pur.

Finalement, quelle que soit la fraction de dopage, la constante diélectrique  $\epsilon_r$  est toujours au delà de 10 donc on peut prévoir un écrantage de l'interaction électrostatique électron-trou par le semi-conducteur, quelle que soit la composition considérée. Cet écrantage sera d'autant meilleur que la concentration en Bi sera élevée, donc on cherchera pour cela à maintenir  $x$  le plus faible possible.

### Énergie de liaison de l'exciton

La variation de l'énergie de liaison de l'exciton, déterminée dans le modèle de Mott-Wannier (voir équation I.5) a été déterminée pour les systèmes sur lesquels la masse effective a été évaluée. Les valeurs correspondantes sont présentées dans la Figure III.10.

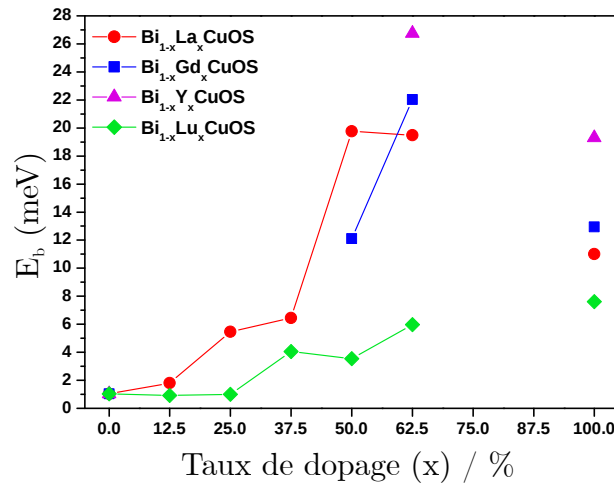


FIGURE III.10 – Variation de l'énergie de liaison de l'exciton en fonction du taux de dopage.

L'énergie de liaison de l'exciton de BiCuOS est très faible, principalement en raison de sa constante diélectrique élevée. RECuOS possèdent également une énergie de liaison de l'exciton relativement faible car la faible masse réduite de l'exciton pour ces composés contrebalancent la constante diélectrique moins élevée que pour BiCuOS. Pour Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>CuOS, l'énergie de l'exciton augmente car d'une part la constante diélectrique décroît, et d'autre part les masses réduites des porteurs de charges croissent, donc la masse réduite augmente. Dans certains cas tels que pour un dopage au Y,  $E_b$  dépasse même l'énergie de 25 meV qui correspond à l'énergie thermique à température ambiante.

Nous pouvons prévoir que pour des dopages autour de 50 % la dissociation de l'exciton pourrait être une source de limitation de l'efficacité du dispositif final.

### III.2.5 Conclusion

Dans cette section nous avons étudié différentes propriétés de la solution solide  $\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x\text{CuOS}$  ( $\text{RE}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$  et  $\text{Lu}$ ) par des calculs DFT périodiques en utilisant la fonctionnelle HSE06. Les propriétés étudiées sont les plus pertinentes pour des applications en photocatalyse et en particulier en photodissociation de l'eau. Le but est d'ajuster le bandgap de  $\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x\text{CuOS}$  entre celui de  $\text{BiCuOS}$  pur ( $\approx 1,1$  eV) et celui de  $\text{RECuOS}$  ( $\approx 2,9$  eV) et d'analyser l'évolution des autres propriétés induite par cet ajustement.

Nous avons constaté que, d'un point de vue thermodynamique, le dopage le plus favorable concerne La tandis que le dopage au Lu semble très difficile à des températures modérées. Grâce à un bon mélange de Bi et La au sein de leur sous-réseau, le bandgap de leurs solutions solides varie de façon continue entre les deux composés limites, contrairement aux autres cas où une variation abrupte est observée.

Le critère de 1,6-2,4 eV pour une application en photodissociation de l'eau implique une concentration en dopant d'environ 50 %. Or à cette concentration, les masses effectives et énergies de dissociation de l'exciton augmentent considérablement, le dopage optimal pour ces propriétés étant autour de 12,5 %. Les composés de type  $\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x\text{CuOS}$  ne semblent donc pas entièrement satisfaisants au vu de l'application visée, et une autre solution que le dopage par les terres rares serait à considérer.

## III.3 Étude du composé BiAgOS

Toute la section précédente portait sur la modification de la bande de conduction de  $\text{BiCuOS}$ , et il pourrait être intéressant de considérer la modification de la bande de valence. Sachant que cette bande de valence est constituée d'une combinaison d'orbitales  $3p$  de S et  $3d$  de Cu, la substitution de Cu par un autre élément pourrait changer la position de la bande de valence. Dans cette section, nous étudierons la substitution totale de Cu par Ag pour donner le composé  $\text{BiAgOS}$ , car une telle substitution isovalente pourrait préserver la nature semi-conductrice de  $\text{BiCuOS}$  avec les propriétés électroniques et diélectriques associées. Comme les orbitales  $4d$  de Ag sont plus basses en énergie que les orbitales  $3d$  de Cu, cette substitution pourrait donner lieu à un bandgap plus grand. Cette étude a été faite en collaboration avec une étude expérimentale dans une approche mixte modélisation/caractérisation, comme cela a pu être fait pour d'autres semi-conducteurs

dont  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ ,<sup>35</sup>  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,<sup>8</sup> et  $\text{CuGaS}_2$ .<sup>36</sup> Les propriétés optiques, électroniques et diélectriques de BiCuOS et BiAgOS sont comparées, sur la même base que les discussions sur  $\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x\text{CuOS}$  dans la section précédente. La partie expérimentale ne fait pas partie du travail de thèse et ne sera pas détaillée ici, nous invitons le lecteur à se référer à la publication [2] pour plus d'informations.

### III.3.1 Méthodologie

La méthodologie utilisée est très proche de celle présentée dans la section III.2 appliquée aux composés BiCuOS et BiAgOS, à l'exception de certains détails calculatoires précisés ici. Les optimisations de géométrie et calculs de fréquence ont été effectués à l'aide de la fonctionnelle PBE0,<sup>37</sup> et du code CRYSTAL14,<sup>38</sup> en utilisant un jeu de bases gaussiennes dans le but d'utiliser des fonctionnelles hybrides de façon efficace. Les jeux de base utilisés pour les atomes O, S, et Cu sont respectivement les fonctions triple-zeta tout électron 8-411G(d),<sup>39</sup> 6-311G(d),<sup>40</sup> et 86-411G(2d).<sup>41</sup> Pour l'atome Bi, une version modifiée du pseudo-potentiel Hay et Wadt a été utilisée avec le jeu de base 31G(d) pour les électrons de valence (au nombre de 18).<sup>42</sup>

L'espace réciproque a été échantillonné par une grille de taille  $12 \times 12 \times 12$  pour les optimisations de géométrie ainsi que les calculs vibrationnels. Pour ces calculs le critère de convergence SCF a été fixé à  $10^{-10}$  Ha par maille unitaire. Le calcul de fréquences a été effectué dans l'approximation harmonique du potentiel du réseau. La contribution vibrationnelle à la constante diélectrique  $\epsilon_{vib}$  a été calculée à l'aide de la fonctionnelle PBE0 et du code CRYSTAL14.

Comme CRYSTAL14 ne prend pas en compte l'effet relativiste et notamment celui du bismuth, toutes les propriétés électroniques ont été calculées à l'aide du code VASP de la même manière que dans la section III.2. La grille de points- $k$  de taille  $9 \times 9 \times 9$  a été utilisée pour les calculs de constante diélectrique et masse effective, et de  $12 \times 12 \times 12$  pour le calcul du bandgap.

La structure de bandes et la densité d'états ont été calculés à l'aide du code CRYSTAL14 et de la fonctionnelle HSE06 avec les mêmes bases que pour l'optimisation de géométrie. Les charges atomiques ont été calculées dans l'approche de Mulliken.

Matériau		a,b (Å)	c (Å)
BiAgOS	Expérience	3,913	9,228
	DFT	3,936	9,148
BiCuOS	Expérience <sup>15</sup>	3,868	8,561
	DFT	3,833	8,653

TABLE III.1 – Paramètres de maille expérimentaux et calculés de BiCuOS et BiAgOS.

### III.3.2 Résultats et discussion

#### Structure géométrique

Les résultats d’optimisation de géométrie de la maille unitaire de BiCuOS et BiAgOS ont été comparés aux résultats expérimentaux et présentés dans le tableau III.1 L’écart moyen entre les données théoriques et expérimentales est de 0,9 % environ, ce qui est dans le domaine attendu pour la fonctionnelle PBE0. Lorsque l’on passe de BiCuOS à BiAgOS tous les paramètres augmentent en raison du rayon ionique de  $\text{Ag}^+$  (114 pm), qui est supérieur à celui de  $\text{Cu}^+$  (74 pm).<sup>34</sup>

#### Structure électronique et absorption

Les densités d’états (DOS) de BiCuOS et BiAgOS sont présentées en Figure III.11. Les bandgaps calculés en prenant en compte le couplage spin-orbite avec la fonctionnelle HSE06 sont de 1,22 eV pour BiCuOS, et de 1,44 eV pour BiAgOS. Comme le bandgap d’un semi-conducteur est sensible au volume d’une maille (Figure A.2 en annexe), toutes les propriétés électroniques ont été calculées à partir des géométries expérimentales et non celles optimisées par PBE0, bien qu’en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

Pour les deux composés, la bande de conduction est en grande majorité constituée des orbitales 6p de Bi. Le faible bandgap des matériaux BiCuOCh est dû à la profondeur de ces orbitales 6p à cause d’effets relativistes qu’il est important de prendre en compte.<sup>43,44</sup> En effet, les calculs effectués sans couplage spin-orbite pour BiAgOS présentent un décalage de 0,14 eV de la BC, alors que la bande de valence est quasiment inchangée.

Le tracé de l’orbitale située en bas de la bande de conduction (Figure III.12) montre que cette bande est constituée de l’hybridation des orbitales 6s et 6p du bismuth, ce qui est permis en raison de l’absence d’un centre d’inversion dans la position cristallographique de Bi.<sup>45</sup> Des légères différences sont observées entre les compositions des bandes de valence de BiCuOS et BiAgOS. D’une part la bande de valence de BiCuOS présente une combinaison des orbitales 3d de Cu et 3p de S, de l’ordre de 1 : 1, ce qui souligne la covalence de la liaison Cu-S.

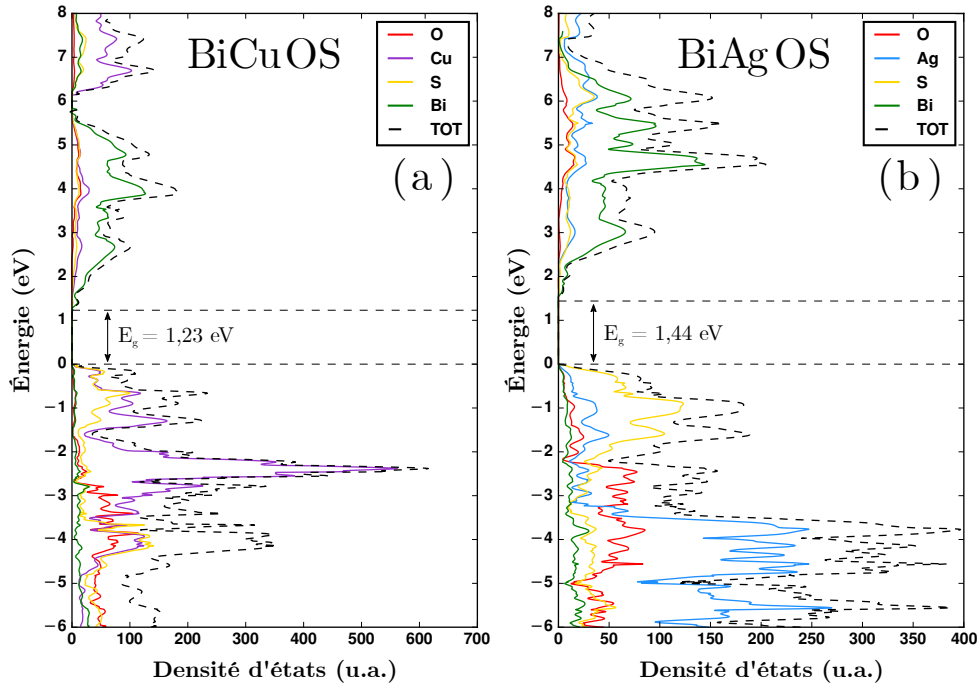


FIGURE III.11 – Densité d'états de BiCuOS (a) et BiAgOS (b). Les couleurs vert, jaune, bleu et rouge indiquent respectivement les projections des atomes Bi, S, Cu et O. La ligne en traits pointillés est la DOS totale.

D'autre part, pour le haut de la bande de valence de BiAgOS, la contribution des orbitales  $3p$  de S est plus large que celle des orbitales  $4d$  de Ag. Le potentiel de cette bande de valence est plus positif que dans le cas BiCuOS, ce qui est lié au potentiel du couple rédox  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$  plus élevé que celui du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ . Cette observation est confirmée par l'étude des orbitales correspondant au haut de la bande de valence (Figure III.12) qui montre une forte combinaison des orbitales de S et Cu en contraste de la faible combinaison entre les orbitales de S et Ag. La covalence plus faible de la liaison Ag-S relativement à Cu-S a aussi été confirmée par un calcul de charge atomique, qui a montré que l'ionicité de Ag ( $q_{\text{Ag}}=0,57$ ) est plus élevée que celle de Cu ( $q_{\text{Cu}} = 0,49$ ). La structure de bandes de BiAgOS est très similaire à celle de BiCuOS et caractérisée par un bandgap indirect. En effet le minimum de la bande de conduction est situé au point Z et le maximum de la bande de valence en un point entre le point  $\Gamma$  et le point M de l'espace réciproque (Figure III.13).

Les bandgaps calculés sont proches des valeurs mesurées expérimentalement de  $\approx 1,1$  eV pour BiCuOS et  $\approx 1,5$  eV pour BiAgOS, et l'augmentation du bandgap lors du passage de Cu à Ag est vérifiée.

Les coefficients d'absorption ont également été calculés, et les résultats sont présentés dans la Figure III.14. Dans la zone 500-800 nm, le coefficient d'absorption de BiAgOS

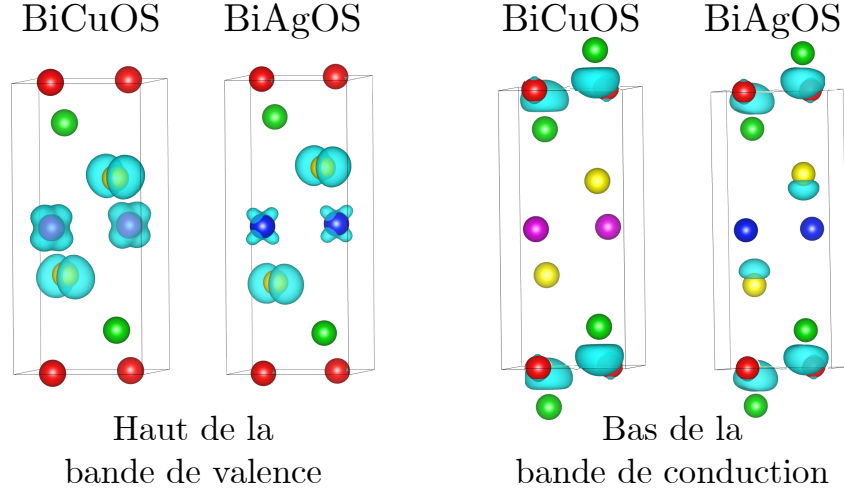


FIGURE III.12 – Modules de l'orbitale cristalline correspondant au haut de la BV et au bas de la BC (isosurfaces de valeur  $4 \times 10^{-5}$  a.u.). Les couleurs rouge, vert, bleu, violet et jaune indiquent respectivement O, Bi, Ag, Cu et S.

	$\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x\text{CuOS}$	$\text{BiAgOS}$
$\epsilon_\infty$	10,0 $\parallel$	9,8 $\parallel$
	7,5 $\perp$	8,7 $\perp$
$\epsilon_r$	56,7 $\parallel$	119,7 $\parallel$
	23,5 $\perp$	23,7 $\perp$
$\mathbf{m}_e^*/m_e$	0,42 $\parallel$	0,23 $\parallel$
	0,68 $\perp$	0,30 $\perp$
$\mathbf{m}_h^*/m_e$	0,33 $\parallel$	0,45 $\parallel$
	1,36 $\perp$	0,78 $\perp$
$E_b/\text{meV}$	2,0	0,4

TABLE III.2 – Propriétés électroniques calculées pour BiCuOS et BiAgOS. Les symboles  $\perp$  et  $\parallel$  correspondent respectivement aux directions cristallographiques  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ .

est modeste, avec une valeur d'environ  $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  à 650 nm. Cependant en deçà de 500 nm, ce coefficient augmente rapidement pour atteindre des valeurs supérieures à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Dans ce domaine de longueurs d'onde, le coefficient d'absorption de BiCuOS est systématiquement plus élevé que celui de BiAgOS.

### Propriétés diélectriques et de transport

Les valeurs calculées pour les constantes diélectriques  $\epsilon_\infty$  et  $\epsilon_r$ , les masses effectives  $\mathbf{m}_e^*$  et  $\mathbf{m}_h^*$  et l'énergie de liaison de l'exciton  $E_b$  sont présentées dans le Tableau III.2. La constante diélectrique électronique  $\epsilon_\infty$  est très similaire pour les deux composés car cette propriété est principalement liée à la polarisabilité de Bi, qui est présent dans les deux semi-conducteurs (ce qui n'était pas le cas dans la Figure III.9 de la section précédente).

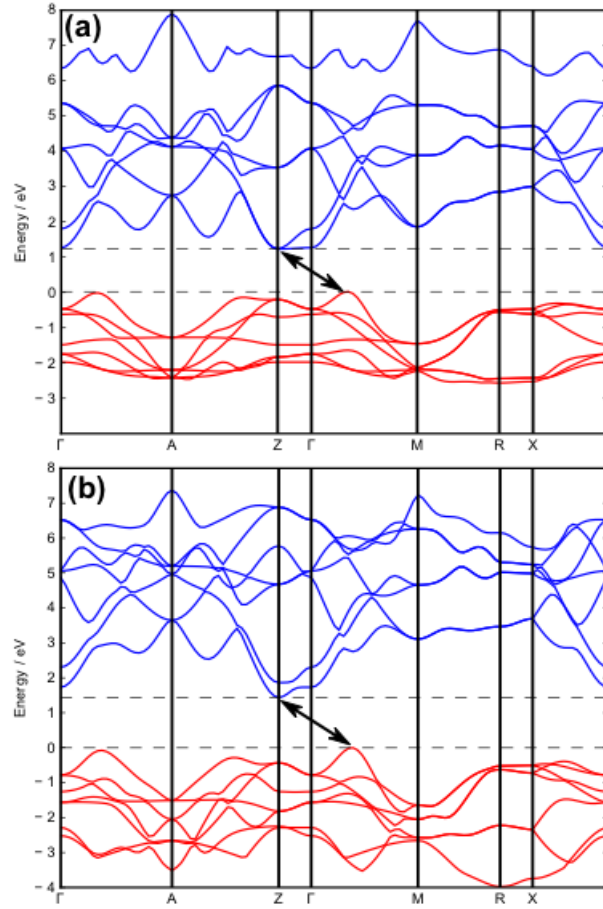


FIGURE III.13 – Structures de bandes de (a) BiCuOS et (b) BiAgOS. Les lignes rouges et bleues désignent respectivement les bandes occupées et vacantes. Les doubles flèches désignent les bandgap indirects.

La contribution vibrationnelle inter-couches (direction  $\langle 001 \rangle$ ) est quasiment identique pour les deux composés, mais la contribution intra-couche (direction  $\langle 110 \rangle$ ) est doublée pour BiAgOS en comparaison à BiCuOS. Cette large augmentation peut s'expliquer par la masse supérieure de l'argent par rapport au cuivre, donnant des modes de vibration plus mous, ainsi que par la plus grande ionicité de BiAgOS, comme discuté lors de la description de la structure électronique.

Pour BiCuOS, la bande de conduction est dégénérée au point Z. On pourra en déduire deux courbures différentes, donc deux comportements différents des électrons : on parlera d'électrons légers et d'électrons lourds. La conductivité des électrons est principalement gouvernée par les électrons légers, c'est pourquoi seules les masses effectives des électrons légers sont présentées ici.

On retrouve dans ces matériaux fortement anisotropes des masses effectives de l'électron et du trou plus faibles dans la direction  $\langle 110 \rangle$  que dans la direction  $\langle 001 \rangle$ , ce qui a déjà été discuté dans la section III.2.4. Le remplacement de Cu par Ag diminue



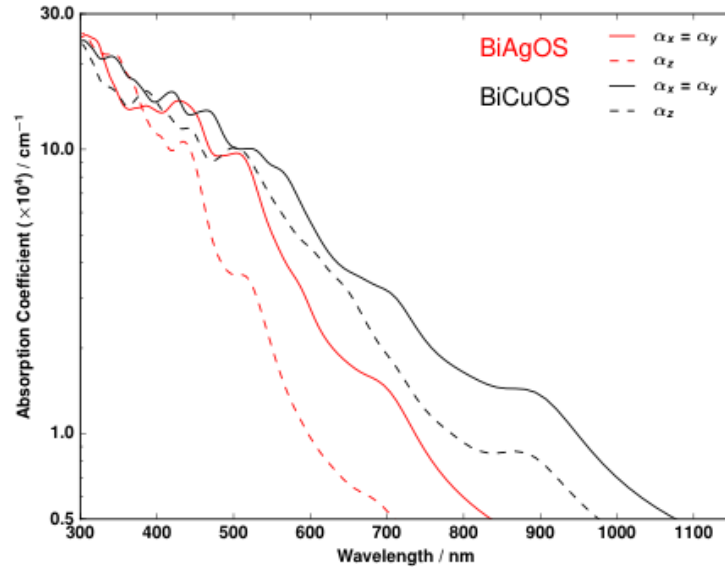


FIGURE III.14 – Spectre d'absorption calculé de BiCuOS (en noir) et BiAgOS (en rouge).

notamment les masses effectives des électrons et des trous, excepté pour les trous dans la direction  $\langle 110 \rangle$ , ce qui peut provenir de la covalence plus faible de la liaison Ag-S comparée à celle de la liaison Cu-S. Les masses effectives obtenues sont cohérentes avec les bonnes mobilités de charges obtenues expérimentalement pour ces semi-conducteurs.

La dernière propriété calculée est l'énergie de liaison de l'exciton, qui correspond à l'énergie nécessaire à dissocier la paire électron-trou photo-générée en porteurs de charge libres. Les valeurs obtenues sont très faibles pour les deux composés en raison des constantes diélectriques très grandes de ces matériaux : on peut donc s'attendre à une dissociation efficace de l'exciton à température ambiante.

### Bilan sur le composé BiAgOS

Cette étude de BiAgOS et BiCuOS confirme que les propriétés optoélectroniques peuvent être obtenues par une substitution de Cu par Ag. Le bandgap obtenu par BiAgOS n'est toujours pas dans la gamme 1,8-2,2 eV, mais ce composé semble un matériau de départ plus prometteur pour des applications de photo-conversions que BiCuOS. En effet, toutes les autres propriétés électroniques calculées ont donné de très bons résultats.

## III.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons cherché à modifier par substitution le matériau BiCuOS qui, bien que possédant de bonnes propriétés optoélectroniques pour la photo-génération

de charges, présente un bandgap trop faible pour pouvoir induire les potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau. Le but des substitutions effectuées a donc été d'augmenter le bandgap, tout en vérifiant que cette augmentation ne se faisait pas au détriment d'autres propriétés opto-électroniques tout aussi importantes que sont les masses effectives, constantes diélectriques et l'énergie de liaison de l'exciton.

Dans un premier temps la position énergétique du bas de la bande de conduction a été élevée en jouant sur les couches BiO : la substitution de Bi par des terres rares, et plus particulièrement par La qui a donné les meilleurs résultats, a montré qu'il était possible d'élever le bandgap tout en gardant de bons résultats sur les autres propriétés électroniques. Cependant, l'obtention d'un bandgap suffisamment élevé nécessite un fort dopage, qui cause la détérioration de ses autres propriétés. Des données expérimentales sur les composés de type  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuOS}$  seraient bienvenues pour confirmer ces résultats.

Ensuite la position énergétique du haut de la bande de valence a été abaissée en jouant sur les couches CuS : la substitution de Cu par Ag a ainsi permis l'augmentation du bandgap jusqu'à 1,5 eV environ, tout en conservant d'excellentes propriétés vis à vis de la dissociation de l'exciton et de la mobilité des porteurs de charge. Ce bandgap est légèrement trop faible pour surpasser les barrières d'oxydation et de réduction de l'eau, mais pourrait être suffisant pour le photo-reformage de la biomasse, qui est l'objet du chapitre V.

Si aucune des deux approches n'a conduit à des résultats respectant le cahier des charges défini, il serait intéressant de considérer une combinaison des deux substitutions. En effet, tout porte à croire qu'un dopage modéré au lanthane de BiAgOS aurait les mêmes conséquences que pour BiCuOS, à savoir une légère augmentation du bandgap et une amélioration des autres propriétés électroniques.

Enfin, la position absolue des bandes de valence n'a pas été abordée dans ce chapitre. Ces positions n'ont pas pu être déterminées *ab initio* pour les raisons indiquées dans la section I.3.2. La détermination expérimentale a toutefois pu être effectuée,<sup>2</sup> et a conduit dans le cas de BiAgOS à un potentiel de -0,56 V *vs.* ESH et 0,94 V *vs.* ESH, pour respectivement le bas de la BC et le haut de la BV. Ces potentiels sont trop réducteurs vis à vis des potentiels d'oxydoréduction de l'eau, mais rappelons qu'ils dépendent fortement de la mise en forme du matériau, ainsi qu'à l'interface semi-conducteur/électrolyte et semi-conducteur/co-catalyseur éventuel. Néanmoins, les travaux présentés dans ce chapitre tendent à guider les futurs travaux de recherche vers un abaissement de la bande de valence, *i.e.* un travail sur la couche  $M^{\text{I}}\text{S}$ .

## Références

- (1) LARDHI, S. ; CURUTCHET, A. ; CAVALLO, L. ; HARB, M. ; LE BAHERS, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 12321–12330.
- (2) BAQAIS, A. ; CURUTCHET, A. ; ZIANI, A. ; AHSAINI, H. A. ; SAUTET, P. ; TAKANABE, K. ; LE BAHERS, T. *Chem. Mater.* **2017**, 8679–8689.
- (3) MINEGISHI, T. ; NISHIMURA, N. ; KUBOTA, J. ; DOMEN, K. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1120–1124.
- (4) HIGASHI, M. ; ABE, R. ; TAKATA, T. ; DOMEN, K. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1543–1549.
- (5) LIU, J. Y. ; HISATOMI, T. ; KATAYAMA, M. ; MINEGISHI, T. ; KUBOTA, J. ; DOMEN, K. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 4848–4854.
- (6) WANG, Y. ; WANG, X. C. ; ANTONIETTI, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 68–89.
- (7) ONG, W. J. ; TAN, L. L. ; NG, Y. H. ; YONG, S. T. ; CHAI, S. P. *Rev.* **2016**, *116*, 7159–7329.
- (8) BHUNIA, M. K. ; MELISSEN, S. ; PARIDA, M. R. ; SARAWADE, P. ; BASSET, J.-M. ; ANJUM, D. H. ; MOHAMMED, O. F. ; SAUTET, P. ; BAHERS, T. L. ; TAKANABE, K. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8237.
- (9) PREVOT, M. S. ; SIVULA, K. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17879–17893.
- (10) PINAUD, B. A. ; BENCK, J. D. ; SEITZ, L. C. ; FORMAN, A. J. ; CHEN, Z. B. ; DEUTSCH, T. G. ; JAMES, B. D. ; BAUM, K. N. ; BAUM, G. N. ; ARDO, S. ; WANG, H. L. ; MILLER, E. ; JARAMILLO, T. F. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1983–2002.
- (11) HIRAMATSU, H. ; YANAGI, H. ; KAMIYA, T. ; UEDA, K. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 326–334.
- (12) ZHAO, L.-D. ; HE, J. ; BERARDAN, D. ; LIN, Y. ; LI, J.-F. ; NAN, C. ; DRAGOE, N. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2900–2924.
- (13) BAHERS, T. L. ; HALLER, S. ; MERCIER, T. L. ; BARBOUX, P. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17585–17595.
- (14) KUSAINOVA, A. M. ; BERDONOSOV, P. S. ; AKSELRUD, L. G. ; KHOLODKOSVKAYA, L. N. ; DOLGIKH, V. A. ; POPOVKIN, B. A. *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 189–191.

- (15) SHEETS, W. C. ; STAMPLER, E. S. ; KABBOUR, H. ; BERTONI, M. I. ; CARIO, L. ; MASON, T. O. ; MARKS, T. J. ; POEPPPELMEIER, K. R. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10741–10748.
- (16) UEDA, K. ; TAKAFUJI, K. ; HIRAMATSU, H. ; OHTA, H. ; KAMIYA, T. ; HIRANO, M. ; HOSONO, H. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3692–3695.
- (17) WU, X. ; WANG, J.-L. ; ZHANG, H. ; WANG, S. ; ZHAI, S. ; LI, Y. ; ELHADJ, D. ; FU, G. *Cryst. Eng. Comm.* **2015**, *17*, 8697–8702.
- (18) ZHAO, L. D. ; BERARDAN, D. ; PEI, Y. L. ; BYL, C. ; PINSARD-GAUDART, L. ; DRAGOE, N. *Appl. phys. lett.* **2010**, *97*, 1–3.
- (19) BÜNZLI, J.-C. G. ; PIGUET, C. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077.
- (20) KRESSE, G. ; HAFNER, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269.
- (21) KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (22) KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (23) KRESSE, G. ; JOUBERT, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (24) PERDEW, J. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M. *Phys. rev. lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (25) HEYD, J. ; SCUSERIA, G. E. ; ERNZERHOF, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 219906.
- (26) HEYD, J. ; SCUSERIA, G. E. ; ERNZERHOF, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207–8215.
- (27) PAIER, J. ; MARSMAN, M. ; HUMMER, K. ; KRESSE, G. ; GERBER, I. C. ; ANGYÁN, J. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 154709.
- (28) HOBBS, D. ; KRESSE, G. ; HAFNER, J. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 11556–11570.
- (29) FU, H. ; BELLAICHE, L. *Phys. rev. lett.* **2003**, *91*, 57601.
- (30) NUNES, R. W. ; GONZE, X. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 155107.
- (31) NOURELDINE, D. ; LARDHI, S. ; ZIANI, A. ; HARB, M. ; CAVALLO, L. ; TAKANABE, K. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 12032–12039.
- (32) LIU, Y. ; DING, J. ; XU, B. ; LAN, J. ; ZHENG, Y. ; ZHAN, B. ; ZHANG, B. ; LIN, Y. ; NAN, C. *Appl. phys. lett.* **2015**, *106*, 233903.
- (33) WANG, H. ; LI, S. ; LIU, Y. ; DING, J. ; LIN, Y.-H. ; XU, H. ; XU, B. ; NAN, C.-W. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24620.
- (34) SHANNON, R. D. *Acta Cryst. Sec. A* **1976**, *32*, 751–767.

- 
- (35) ZIANI, A. ; LE PAVEN, C. ; LE GENDRE, L. ; MARLEC, F. ; BENZERGA, R. ; TESSIER, F. ; CHEVIRÉ, F. ; HEDHILI, M. N. ; GARCIA-ESPARZA, A. T. ; MELISSEN, S. ; SAUTET, P. ; LE BAHERS, T. ; TAKANABE, K. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3989–3998.
- (36) KANDIEL, T. A. ; ANJUM, D. H. ; SAUTET, P. ; LE BAHERS, T. ; TAKANABE, K. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8896–8904.
- (37) ADAMO, C. ; BARONE, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- (38) DOVESI, R. ; ORLANDO, R. ; ERBA, A. ; ZICOVICH-WILSON, C. M. ; CIVALLERI, B. ; CASASSA, S. ; MASCHIO, L. ; FERRABONE, M. ; DE LA PIERRE, M. ; D'ARCO, P. ; NOËL, Y. ; CAUSÀ, M. ; RÉRAT, M. ; KIRTMAN, B. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 1287–1317.
- (39) CORA, F. *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 2483–2496.
- (40) MCLEAN, A. D. ; CHANDLER, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- (41) DOLL, K. ; HARRISON, N. M. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 282–289.
- (42) APRA, E. ; STEFANOVICH, E. ; DOVESI, R. ; ROETTI, C. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 329–335.
- (43) OLLEVIER, T. **2012**, *311*, Xi–Xii.
- (44) GANOSE, A. M. ; CUFF, M. ; BUTLER, K. T. ; WALSH, A. ; SCANLON, D. O. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1980–1984.
- (45) WALSH, A. ; PAYNE, D. J. ; EGDELL, R. G. ; WATSON, G. W. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4455–4463.

# Chapitre IV

## Oxydation de l'eau en surface de CoOOH

### IV.1 Introduction

Dans ce chapitre on ne fera pas de distinction photocatalyse / électrocatalyse, car le phénomène étudié est commun aux deux approches, la seule différence résidant dans l'origine du potentiel : imposé par un circuit externe (électrodes) dans le cas de l'électrocatalyse, et imposé par la dynamique des porteurs de charge dans le semi-conducteur dans le cas de la photocatalyse. Il est toutefois à noter que dans le cas de la photocatalyse directe (sans implication d'un circuit externe), il est difficile de connaître ce potentiel.<sup>1</sup>

#### IV.1.1 La surtension, témoin de l'efficacité d'un co-catalyseur

Pour déterminer la vitesse d'une réaction électrochimique, on peut étudier la vitesse d'apparition ou disparition des réactifs comme en cinétique classique, mais aussi la vitesse d'apparition ou disparition des électrons, ce qui est préférable car directement en lien avec la densité de courant électrique. Prenons le cas d'une réaction de réduction :



La densité de courant associée s'écrit :

$$j = -nFv \quad (\text{IV.2})$$

avec  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday et  $v$  la vitesse de la réaction électrochimique. Étudier la cinétique d'une réaction électrochimique revient donc

à se pencher sur la grandeur  $j$  facilement mesurable.

Lorsqu'on trace la densité de courant issue d'une réaction électrochimique en fonction du potentiel appliqué, on constate généralement un décalage entre le potentiel à partir duquel la réaction est observée et le potentiel de Nernst, à savoir le potentiel thermodynamique de la réaction (Figure IV.1). Ce décalage est appelé surtension et dépend fortement de l'électrode utilisée : il s'agit du critère majeur pour comparer les cinétiques de réactions électrochimiques. On définit toujours une surtension par rapport à une densité de courant mesurée, généralement  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  ou  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

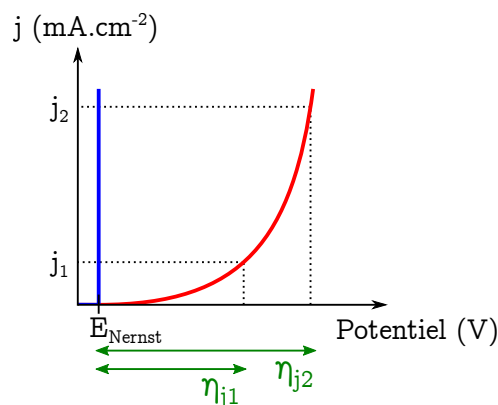


FIGURE IV.1 – Exemple de courbe intensité-potentiel dans le cas idéal (bleu) et dans le cas réel (rouge). Définition de la surtension  $\eta$ .  $j_1$  et  $j_2$  représentent deux conventions de densité de courant.

Si on s'intéresse aux demi-réactions OER et HER, on constate que les surtensions associées sont très différentes : les surtensions associées à la demi-réaction HER sont beaucoup plus faibles, ce qui signifie que celle-ci (mettant en jeu 2 électrons dans son mécanisme) est généralement beaucoup plus rapide que la demi-réaction OER (mettant en jeu 4 électrons).<sup>2</sup> Le développement de nouveaux électrocatalyseurs pour l'oxydation de l'eau (OER) par voie électrochimique constitue un enjeu majeur dans la recherche actuelle. Dans tout ce chapitre, nous nous focaliserons donc sur l'étude de la demi-réaction OER.

Pour aller plus loin dans la compréhension de la surtension  $\eta$ , il convient de s'intéresser de plus près au mécanisme de la demi-réaction électrochimique concernée. Cela peut se faire par deux approches :

- Une approche expérimentale allant au delà de la simple mesure de la surtension : on s'intéressera alors à l'allure de la courbe intensité-potentiel. Dans le cas où le transport d'espèces chimiques n'est pas cinétiquement limitant, il a été observé que cette allure est généralement exponentielle, de la forme :

$$j = Ae^{\frac{\eta}{B}} \quad \text{ou encore} \quad \eta = a + b \log j \quad (\text{IV.3})$$

où  $A$ ,  $B$ ,  $a$  et  $b$  sont de simples coefficients. Cette dernière formulation est appelée droite de Tafel. Butler et Volmer ont retrouvé cette allure par un modèle théorique utilisant la théorie de l'état de transition et introduisant le coefficient de transfert  $\alpha$  :

$$j = j_0 e^{\pm \frac{\alpha n F}{RT} \eta} \quad \text{ou encore} \quad \eta = a \pm \frac{2,3RT}{\alpha n F} \log j \quad (\text{IV.4})$$

où  $F$  est la constante de Faraday,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $T$  la température et  $j_0$  la densité de courant d'échange.

Le coefficient de transfert reflète la nature du transfert d'électron dans une réaction élémentaire. Il peut être déterminé expérimentalement à partir de la courbe intensité-potentiel et donc donner une indication sur l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme. Cependant, dans le cas de mécanismes complexes, l'analyse de droites de Tafel n'est pas suffisante pour déterminer le mécanisme.

- Une approche théorique consistant à modéliser le mécanisme et calculer la surtension correspondante. Cette approche est celle qui sera développée dans ce chapitre.

### IV.1.2 CoOOH comme co-catalyseur modèle de l'OER

Historiquement, les catalyseurs les plus efficaces pour l'oxydation de l'eau contiennent des métaux rares, comme  $\text{IrO}_2$  et  $\text{RuO}_2$ , avec des surtensions entre 0,2 et 0,3 V en milieu acide.<sup>3-5</sup> Ces derniers présentent l'inconvénient d'être coûteux et leur quantité limitée sur la surface de la terre. Dans la dernière décennie, de nombreux catalyseurs alternatifs, basés sur des métaux de transition abondants et actifs en milieu basique, ont été développés.<sup>6-10</sup> Parmi ces catalyseurs, les oxydes de cobalt ( $\text{CoO}_x$ ) et de nickel ( $\text{NiO}_x$ ) font partie des plus prometteurs. Si la surtension de ces catalyseurs ne descend pas sous la barre des 0,4 V dans leurs formes simples, le recours à des alliages, dopages ou encore à la mise en forme à l'échelle nanométrique ont récemment permis d'obtenir des résultats compétitifs avec les co-catalyseurs historiques  $\text{IrO}_2$  et  $\text{RuO}_2$  (Figure IV.2). En particulier, des surtensions aussi basses que 0,19 V ont très récemment été atteintes.<sup>11-13</sup> La plupart de ces nouveaux catalyseurs se dégradent en milieu acide, ce qui impose de travailler en milieu basique pour pouvoir renoncer aux matériaux basés sur des métaux rares.

Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur le catalyseur  $\text{CoO}_x$ , car le processus réactionnel responsable de la cinétique n'est pas bien connu même dans les cas des oxyhydroxydes simples.<sup>10,17</sup> D'après le diagramme de Pourbaix du Cobalt (Figure IV.3), l'espèce active à étudier dans notre situation sera l'oxyhydroxyde de cobalt  $\text{CoOOH}$ . De nombreuses études présentent l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  comme très active vis à vis de l'OER,<sup>8</sup> mais



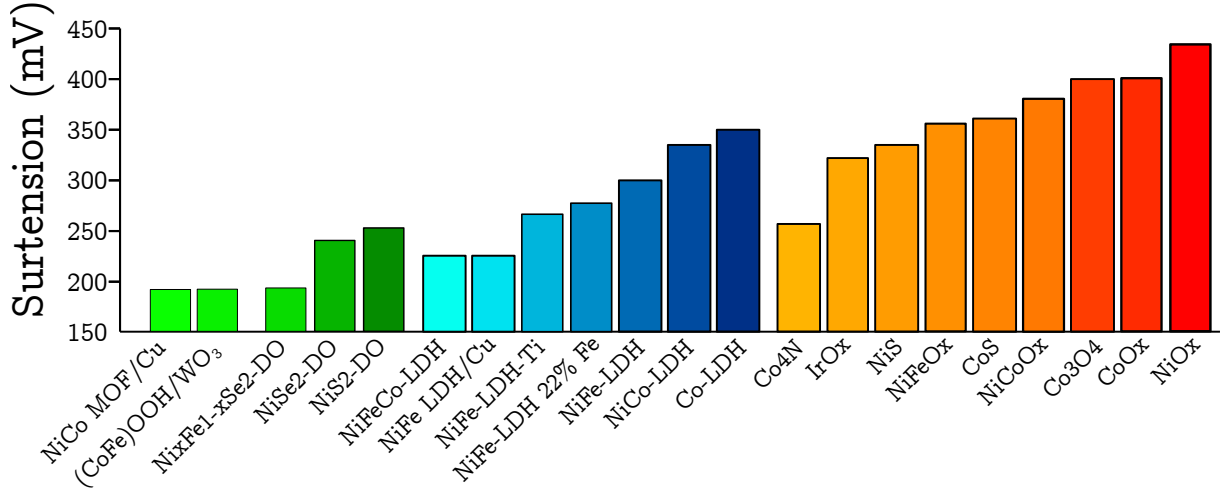


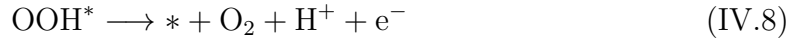
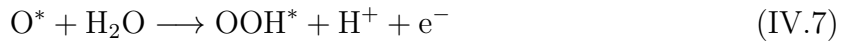
FIGURE IV.2 – Sur tensions de la réaction OER obtenues dans la littérature pour une densité de courant de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ , une concentration en KOH ou NaOH de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

DO désigne les oxydes dérivés de sélénium, et LDH désigne hydroxydes doubles à couches. Données tirées de [8, 14–16].

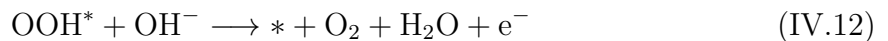
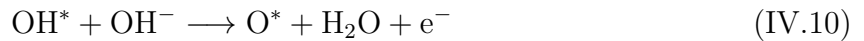
sa surface subit une oxydation et une hydratation si bien qu'en surface l'espèce  $\text{CoOOH}$  est la plus pertinente à modéliser.<sup>18</sup>

### IV.1.3 Au delà du mécanisme à 1 site et 4 étapes

La grande majorité des études de l'OER en surface de  $\text{CoOOH}$  supposent un mécanisme simple de quatre étapes :<sup>20–24</sup>



ou encore, en milieu basique :



où  $*$  désigne un site d'adsorption de surface.

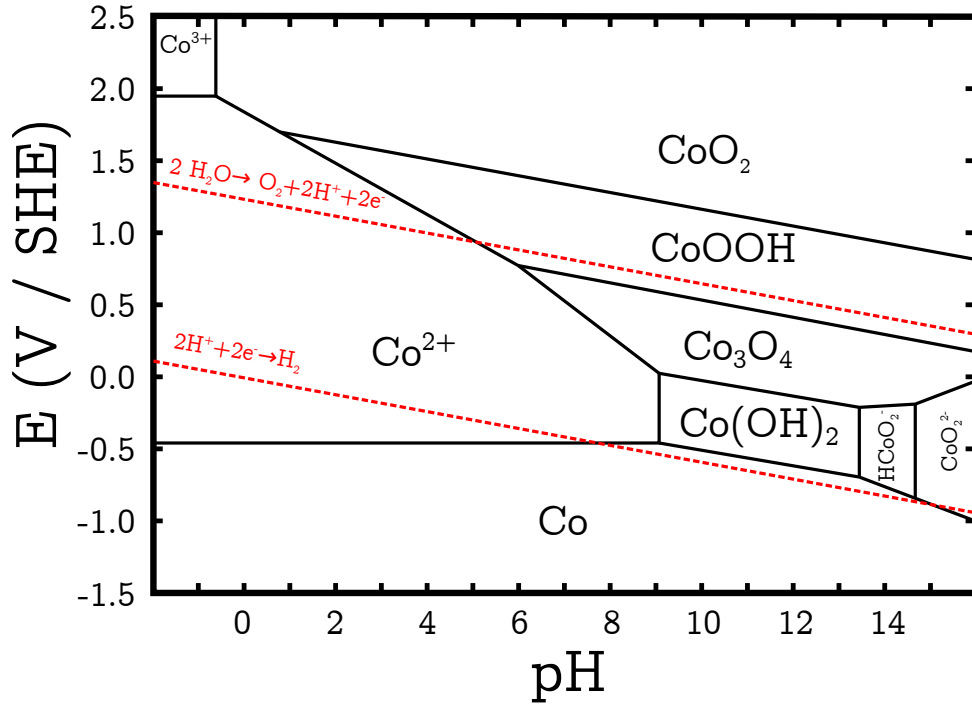
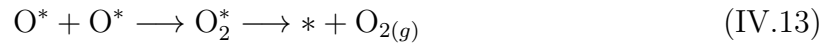


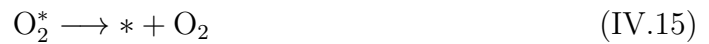
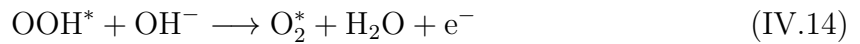
FIGURE IV.3 – Diagramme de Pourbaix du cobalt. Données tirées de [19].

Ce mécanisme n'est pas propre à l'espèce chimique CoOOH, il s'agit du mécanisme généralement employé pour décrire la demi-réaction OER pour les catalyseurs en milieu basique.<sup>10</sup>

Dans le cas du cobalt, quelques variantes ont été proposées, via notamment la formation de O<sub>2</sub> par deux oxygènes adsorbés sur des sites voisins, qui pose la question de la réactivité multi-site :<sup>25-27</sup>



ou encore la séparation de la dernière étape  $OOH^* \rightarrow O_2$  en deux actes élémentaires, qui a été suggérée<sup>28</sup> mais jamais étudiée théoriquement :



Il est intéressant de remarquer que ces derniers mécanismes mettent en jeu une étape non-électrochimique, ce qui sort du cadre CHE où chaque étape contient un transfert d'électron.

#### IV.1.4 Tentatives de description de l'activité OER par un paramètre unique

L'étude complète d'un mécanisme que ce soit théoriquement ou expérimentalement, est une tâche laborieuse, et de nombreux essais ont été menés dans le but de caractériser l'activité OER par un descripteur unique. La simple détermination de ce descripteur permettrait alors de caractériser rapidement un grand nombre de catalyseurs. Un bon descripteur mène en général à un tracé de type courbe-volcan (tel que celui présenté Figure IV.4).

Le descripteur le plus fréquemment utilisé en catalyse est l'énergie de liaison du réactif avec le catalyseur, ce qui est lié au principe de Sabatier.<sup>29</sup> Dans le cas de la réaction OER, ce descripteur n'est pas le plus adapté car l'énergie de liaison évolue fortement au cours de la réaction, et c'est cette variation d'énergie qui limite l'efficacité du processus.<sup>30,31</sup> Les travaux de Man *et. al.*<sup>31,32</sup> ont permis de dresser une relation entre l'énergie de liaison des intermédiaires  $O^*$ ,  $OH^*$  et  $OOH^*$ , et ont proposé comme descripteur unique l'enthalpie libre de l'étape  $OH^* \rightarrow O^*$  (Figure IV.4).

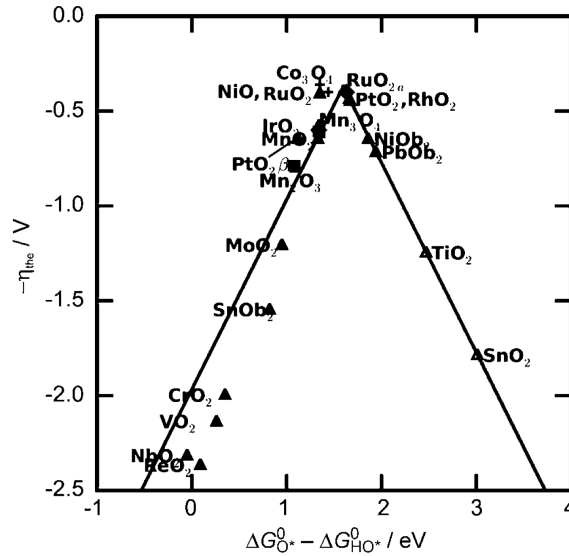


FIGURE IV.4 – Exemple de courbe volcan, qui représente l'opposée de la surtension en fonction de l'enthalpie libre standard d'une des étapes du mécanisme. Tirée de [31].

Bien que ce descripteur soit largement utilisé dans la littérature pour la caractérisation de nouveaux électrocatalyseurs,<sup>33–35</sup> les énergies de liaisons mises en jeu sont difficiles à vérifier expérimentalement. De plus cette approche suppose que le mécanisme pour la réaction OER est le mécanisme à quatre étapes présenté ci-dessus.

Le travail présenté ici est une approche systématique pour établir un mécanisme complet de l'OER sur surface de  $CoOOH$  au delà de l'étude par Bajdich *et. al.*<sup>22</sup> proposant un

mécanisme à quatre étapes. En particulier, la réactivité sur plusieurs sites d'adsorption et la possibilité d'étapes non-électrochimiques seront prises en compte.

## IV.2 Méthode

### IV.2.1 Détails calculatoires

Tous les calculs ont été effectués dans le contexte de la DFT périodique, telle qu'implémentée dans le code VASP, version 5.3.5,<sup>36-39</sup> avec la fonctionnelle GGA PBE.<sup>40</sup> Les électrons de cœur ont été décrit en utilisant le pseudo-potentiel PAW. L'échantillonnage en points-k de la première zone de Brillouin a été faite avec une grille de Monkhorst-Pack  $3 \times 2 \times 1$  pour les calculs de surface et une grille  $12 \times 12 \times 12$  pour les calculs bulk. L'énergie de troncation de la base a été fixée à 600 eV et le critère de convergence en énergie pour les cycles SCF a été définie à  $10^{-6}$  eV par maille. Un Hamiltonien de Hubbard a été ajouté pour améliorer la description de la structure électronique pour ce matériau fortement corrélé. Le formalisme proposé par Dudarev *et. al.*<sup>41</sup> a été utilisé, avec une valeur U-J de 3,52 eV pour les électrons *d* du cobalt.<sup>22,42,43</sup> La correction de dispersion dDsC a été également ajoutée.<sup>44,45</sup>

Lors de l'optimisation géométrique du slab, seuls les atomes extérieurs ont été relaxés tandis que les paramètres de maille et atomes internes (sur une largeur de deux couches de cobalt) ont été fixés à leur géométrie dans le bulk CoOOH. Ces relaxations ont été effectuées jusqu'à ce que les forces résiduelles soient inférieures à  $0,02 \text{ eV.Å}^{-1}$ .

L'effet du solvant et la distribution de contre-charges ont été intégrées via l'extension VASPsol. Les remplissages électroniques ont été déterminés par un smearing de Fermi de 0,026 eV, qui correspond à la valeur de  $k_B T$  à 298 K. Une discussion de l'influence du smearing sur les résultats est présentée en annexe.

Les énergies des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2$  ont été calculées dans une maille de même dimension  $3 \times 2$  sans le slab, avec les mêmes paramètres calculatoires. Un terme  $-T\Delta S$  de respectivement  $-0,67$  et  $-0,403$  a été ajouté à ces énergies, basé sur les travaux de Bajdich *et. al.*<sup>22</sup> Pour éviter d'avoir à calculer l'énergie de la molécule  $\text{O}_2$ , qui est mal estimée par les fonctionnelles GGA, celle-ci a été déduite en considérant que l'énergie de sa formation est de 2,46 eV (réaction  $2 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$ ).

Le potentiel électrochimique a été modifié par une méthode de charge de surface basée sur l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée, implémentée dans VASPsol par le groupe de Henning.<sup>46,47</sup> Cette équation nous permet d'inclure une distribution idéale d'électrolyte dans les calculs de structure électronique et ainsi une description plus réaliste de la double

couche électrochimique. Cette distribution d'électrolyte sert aussi à équilibrer la charge de surface sans avoir à ajouter de terme de correction, contrairement au modèle de charge de surface basé sur un nuage homogène de contre-charges.<sup>48</sup>

Les états de transition ont été déterminés en suivant la méthode présentée dans le chapitre II, ou, dans des cas simples, par un balayage de la coordonnée de réaction (scan). En particulier, l'influence de la polarisation sur l'état de transition a été étudiée par modification du nombre total d'électrons dans l'approche de charge de surface précédemment mentionnée, suivie d'une convergence de type Quasi-Newton vers l'état de transition à ce nouveau potentiel.

Tous les détails calculatoires supplémentaires liés à la géométrie du système sont discutés dans la section suivante (IV.2.2).

## IV.2.2 Choix de la forme allotropique et de la surface de CoOOH

### $\beta$ -CoOOH et $\gamma$ -CoOOH

L'espèce CoOOH est obtenue par oxydation de l'espèce  $\text{Co}(\text{OH})_2$  qui est présente sous deux formes allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$ . La forme  $\beta$  est la forme observée en milieu basique et donne par oxydation la forme allotropique  $\beta$ -CoOOH.<sup>49</sup> La structure de cette dernière, présentée en Figure IV.5, est composée de couches  $\text{CoO}_2^-$  séparées par des ions  $\text{H}^+$ . Dans certaines conditions, d'autres composés d'intercalation comme  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou encore des molécules d'eau peuvent prendre la place des ions  $\text{H}^+$ , on parle alors de la famille  $\gamma$ -CoOOH et peut donner lieu dans certaines conditions à la forme  $\gamma$ -CoOOH. Les deux formes  $\beta$  et  $\gamma$  présentent une activité catalytique comparable, on peut citer une étude très récente qui montre une performance supérieure de la forme  $\beta$ -CoOOH.<sup>50</sup> La forme étudiée dans cette thèse est  $\beta$ -CoOOH, qui présente l'avantage supplémentaire d'être plus simple à modéliser.

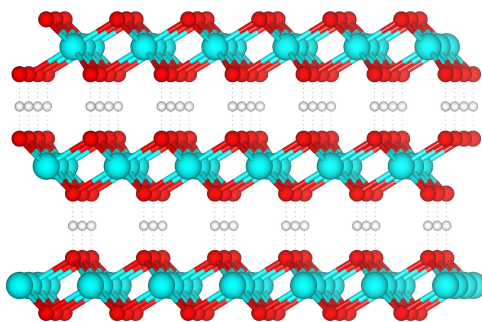


FIGURE IV.5 – Représentation de la forme allotropique  $\beta$ -CoOOH

## Optimisation du bulk

La relaxation du bulk a été faite dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  (No. 166), dans lequel le cobalt, hydrogène et oxygène occupent respectivement les positions de Wyckoff  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, 0, \frac{1}{2})$  et  $\pm(0, 0, z_O)$ .<sup>51</sup> La maille élémentaire rhomboédrique est décrite par une maille hexagonale, et l'erreur sur les paramètres de maille  $a$  et  $c$  est respectivement de 0,5 et 1,2 %. L'erreur sur la coordonnée  $z_O$  est de 0,5 %. Ces erreurs sont dans la gamme attendue au vu de la fonctionnelle utilisée.<sup>52</sup> Ces résultats sont détaillés en annexe.

## Orientation de surface

Pour étudier la réactivité à la surface de CoOOH, l'orientation de la découpe de surface est importante car les atomes exposés ne seront pas de même nature. La Figure IV.6 montre trois découpages de surface suivant des plans différents. L'orientation suivant la direction  $(0001)$  (dans le système de notation de Bravais-Miller) semble la plus naturelle au vu de la structure en feuillets, mais il a été montré que ce n'est pas la surface la plus active,<sup>22,42</sup> car les atomes de cobalt sont moins exposés. Les trois orientations les plus présentes dans la littérature sont les orientations  $(0001)$ ,  $(10\bar{1}2)$  et  $(10\bar{1}4)$  présentées en Figure IV.6. Les directions  $(10\bar{1}2)$  et  $(10\bar{1}4)$  sont assez similaires, dans les deux cas on distinguera deux types d'oxygènes de surface différents. Dans le cas  $(10\bar{1}4)$  les oxygènes les plus externes (notés  $a$ ) sont pontants et les moins externes (notés  $b$ ) ne le sont pas, tandis que dans le cas  $(10\bar{1}2)$  il s'agit de l'inverse.

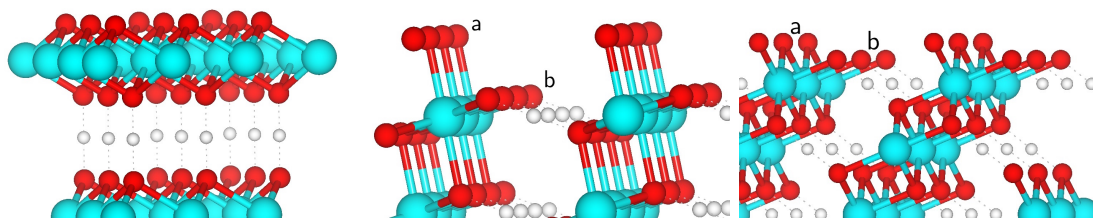


FIGURE IV.6 – Slabs de CoOOH obtenus en découpant suivant les plans  $(0001)$ ,  $(10\bar{1}2)$  et  $(10\bar{1}4)$  respectivement. Dans les cas  $(10\bar{1}2)$  et  $(10\bar{1}4)$ , on distingue deux types d'atomes d'oxygène  $a$  et  $b$

L'étude par Bajdich *et. al.*<sup>22</sup> de la stabilité relative des différentes orientations de surface a montré que pour des potentiels inférieurs à 1,9 V *vs.* ERH la surface  $(10\bar{1}4)$  était la plus stable. Cette orientation est celle qui a été choisie dans cette thèse. De plus la symétrie d'inversion a été conservée pour éviter la présence d'un moment dipolaire total qui conduirait à une erreur sur l'énergie voire à des divergences dans les cycles SCF au même titre qu'une surface chargée.

## Hydrogénation de surface

Le slab une fois découpé a été relaxé et l'hydrogénation des atomes d'oxygène de surface  $a$  et  $b$  a été étudiée. Pour des faibles surtensions, l'état d'hydrogénation le plus stable est celui où la proportion d'hydrogène est de 1 : 1 par rapport aux atomes d'oxygène de surface (voir Figure IV.7). Cet état est l'état de repos du catalyseur, qui est pris comme référence dans la suite.

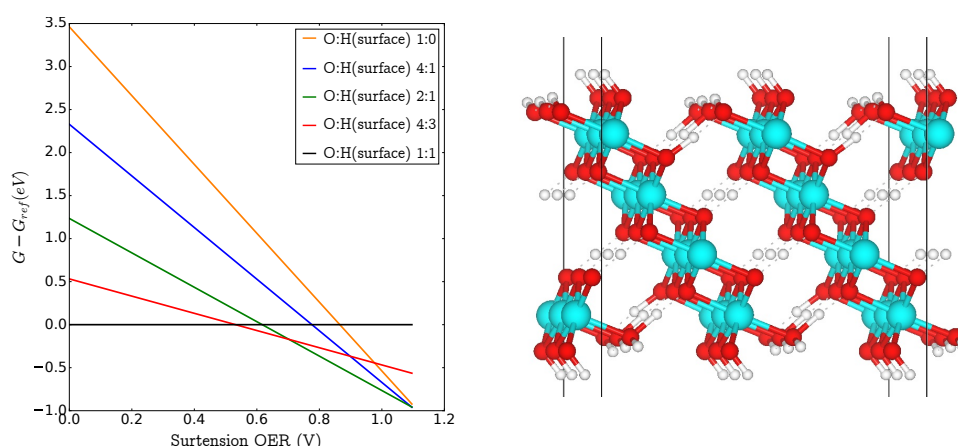


FIGURE IV.7 – À gauche : énergie CHE de différents états d'hydrogénation de surface dans l'intervalle  $\eta \in [0-1,1]$  V. Lorsque plusieurs configurations sont possibles, seule la plus stable est montrée. À droite : représentation du slab 1 : 1 pris comme référence.

## Convergence du nombre de couches et de la taille de vide

La convergence de l'énergie du slab en fonction de son épaisseur a montré que la prise en compte de 4 couches atomiques de cobalt était suffisante pour bien décrire l'énergie de surface. La géométrie des atomes internes à la surface (sur une épaisseur de 2 couches de cobalt) a été gelée de sorte à ne relaxer que les cobalts les plus externes avec leur sphère de coordination.

Le paramètre de maille  $c$  choisi est de 30 Å, ce qui correspond à une largeur de vide de 20 Å.

Les courbes de convergence en nombre de couches et taille du vide sont présentées en annexe.

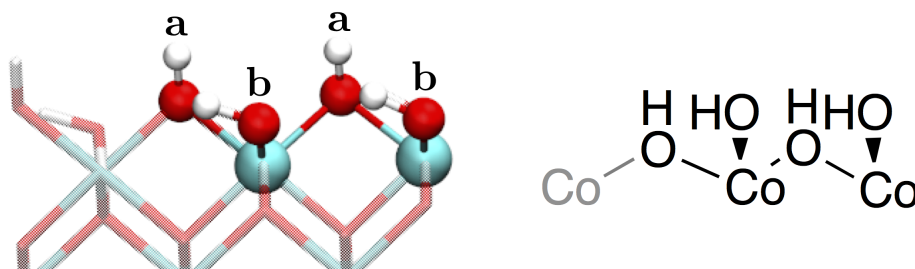


FIGURE IV.8 – Géométrie de la surface de référence, et représentation schématique.

### IV.2.3 Construction de tous les intermédiaires possibles

#### Combien de sites considérer ?

Nous avons vu que deux fonctions hydroxyles différentes étaient présentes en surface de notre catalyseur, sur les positions dénotées *a* et *b* en Figure IV.6. Dans l'étude par Bajdich *et al.*,<sup>22</sup> le choix a été fait de restreindre l'étude de la réactivité à la position *b*. On peut en effet supposer qu'en cette position, la dissociation de la liaison Co-O est plus facile qu'en position *a* où l'oxygène est relié à deux atomes de cobalt.

Dans cette étude, les sites *a* sont aussi pris en compte dans la réactivité, et la réactivité multi-site est également envisagée. Les seules molécules mises en jeu dans le mécanisme sont O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, nous pourrions donc nous contenter d'une approche sur deux sites voisins (O<sub>2</sub> ne contient que deux atomes et H<sub>2</sub>O est trop petite pour interagir avec plus de deux sites). Cela nous amène à trois possibilités, impliquant respectivement les sites *aa*, *bb* et *ab*. Une maille étant constituée d'un seul site *a* et un site *b*, une supermaille a été construite. De plus, les dimensions de cette dernière ont été choisies pour éviter les interactions entre ces sites et ceux des mailles voisines, le système étudié est finalement une supermaille 3 × 2 dans lequel seuls deux sites *a* et deux sites *b* ont été modifiés pour élaborer le mécanisme réactionnel (voir Figure IV.8).

#### Quelles étapes réactionnelles considérer ?

Maintenant que nous avons isolé les sites réactionnels, il reste à construire tous les intermédiaires possibles en les connectant par des étapes (électro)chimiques élémentaires. Ces intermédiaires ont initialement été construits par combinaison des étapes élémentaires suivantes, dans lesquelles *R* désigne un site d'adsorption Co\* ou Co-O\* :

- Déshydrogénation :  $\text{ROH}^* \longrightarrow \text{RO}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$
- Adsorption d'un ion OH<sup>−</sup> ou d'une molécule d'eau sur 1 site :  $\text{R}^* + \text{OH}^- \longrightarrow \text{ROH}^* + \text{e}^-$  ou  $\text{R}^* + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ROH}_2^*$



- Dissociation d'une molécule d'eau sur 2 sites :  $R_1^* + R_2O^* + H_2O \longrightarrow R_1OH^* + R_2H^*$
- Désorption d'une molécule de dioxygène sur 1 site ou 2 sites :  $R - O - O^* \longrightarrow R^* + O_2$  ou  $R_1O^* + R_2O^* \longrightarrow R_1^* + R_2^* + O_2$

Cette construction systématique a conduit à 68 intermédiaires différents (voir tableau IV.1), dont 49 ont montré une structure stable après relaxation. Dans certains cas, plusieurs conformations stables ont été observées, nous avons alors conservé la conformation la plus basse en énergie.

### Critère de sélection de mécanismes

Une fois tous ces intermédiaires optimisés, il reste à les relier par des schémas mécanistiques et établir un critère pour déterminer le mécanisme le plus favorable parmi ceux envisagés. Pour cela, nous avons calculé l'énergie de chaque intermédiaire au potentiel 1,23 V *vs.* ERH (*i.e.* une surtension nulle) dans le modèle CHE. Pour chaque intermédiaire, les intermédiaires suivants sont listés et leur énergie comparée : ceux qui ont l'énergie la plus basse avec un seuil de tolérance de 0,5 eV sont conservés, tandis que les autres sont écartés (Figure IV.9). Le but de ce seuil de tolérance est de mettre en évidence plusieurs mécanismes proches en énergie plutôt que d'en obtenir un seul. En effet, d'une part ces énergies seront amenées à être corrigées par la prise en compte de la polarisation (voir section IV.4), et d'autre part deux mécanismes ayant des énergies proches pourront tous deux être observés à température ambiante.

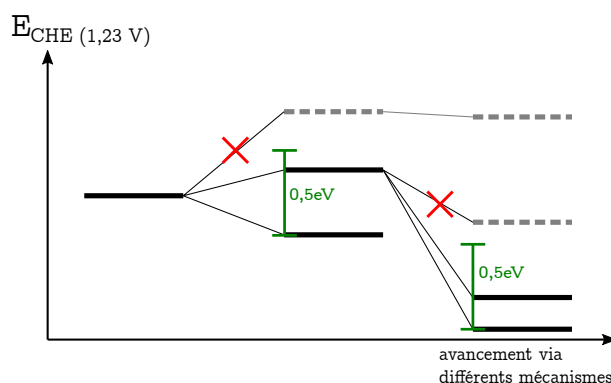


FIGURE IV.9 – Illustration du critère de sélection des mécanismes. La tolérance de 0,5 eV est représentée par le segment vert.

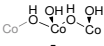












































































Référence	 <b>A</b>
Intermédiaires à 1 site	<div>     </div> <div>     </div> <div>     </div>
Intermédiaires à 2 sites	<div>    </div> <div>     </div> <div>     </div> <div>     </div> <div>     </div> <div>    </div> <div>    </div> <div>    </div> <div>     </div> <div>     </div> <div>     </div> <div>     </div> <div>     </div> <div>     </div> <div>     </div> <div>     </div> <div>     </div>

TABLE IV.1 – Liste de tous les intermédiaires à 1 et 2 sites considérés. Entre parenthèses les structures instables lors de la relaxation. Les différences avec la structure de référence sont représentées en bleu.

## IV.3 Résultats du modèle CHE

### IV.3.1 Émergence de 3 familles de mécanismes

La discrimination d'intermédiaires par le critère de 0,5 eV mentionnée précédemment a mené à ne conserver que 33 intermédiaires répartis dans 3 familles de mécanismes (désignées par les nombres **I**, **II** et **III**). La Figure IV.10 montre le meilleur mécanisme de chaque famille. Pour des raisons de clarté, seulement 15 intermédiaires sont montrés sur les 33, les 18 restants étant leurs isomères de configuration. Les mécanismes complets sont présentés en annexe (Figure A.5).

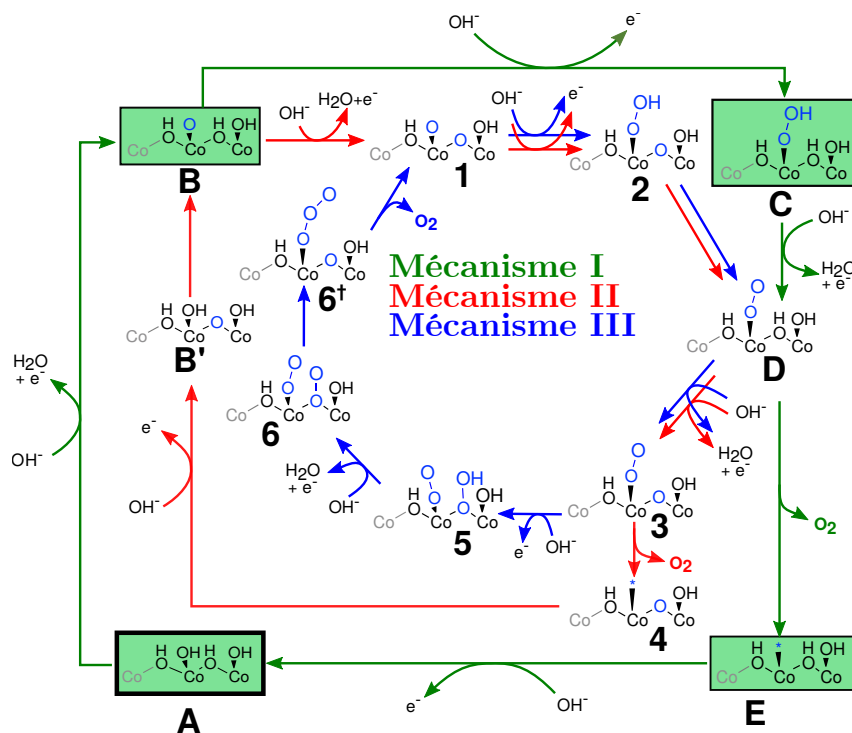


FIGURE IV.10 – 3 mécanismes en compétition pour l'oxydation de l'eau. Les 4 intermédiaires usuellement étudiés sont surlignés en vert. La liste exhaustive des mécanismes pris en compte est présentée en Annexe.

Le mécanisme **I** ne se déroule que sur un site hydroxyle (intermédiaires **A,B,C,D,E**), tandis que les mécanismes **II** et **III** (intermédiaires **1,1',2,2',3,3',4,5',6'**) impliquent deux sites adjacents. En terme de notation, la relation entre un nombre et un nombre avec prime est une isomérisation.

En démarrant de la structure de référence **A**, la seule réaction possible est la déshydrogénation (**A** → **B**), ce qui conduit à une fonction  $\text{Co}=\text{O}$  qui est capable d'adsorber un ion hydroxyde (étape **B** → **C**). Après une deuxième déshydrogénation (**C** → **D**), une molécule de dioxygène est désorbée (**D** → **E**) et un second ion hydroxyde permet de

régénérer la structure de référence **A** (**E** → **A**). Ce mécanisme, appelé mécanisme **I** et présenté en vert dans la Figure IV.10, est très semblable au mécanisme classique à quatre étapes (**A** → **B** → **C** → **E**, qui correspond aux rectangles verts), la seule différence étant que la dernière étape (**C** → **E**) est séparée en une étape de dissociation d'un proton et électron (**C** → **D**) et une étape non-électrochimique de dissociation de O<sub>2</sub> (**D** → **E**).

Une première alternative à ce mécanisme apparaît lorsqu'un deuxième site est impliqué : à partir de l'intermédiaire **B** la déshydrogénation d'un site OH voisin conduit à l'intermédiaire **1**, qui peut réagir de façon similaire à **B** menant au mécanisme **II** présenté en rouge dans la Figure IV.10 : l'adsorption de OH<sup>-</sup> sur l'oxygène terminal de **1** donne l'intermédiaire **2**, qui s'isomérise en **D**. Ensuite, une autre déshydrogénation mène à **3** à partir duquel l'oxygène est désorbé (**3** → **4**). Finalement, l'ajout d'un ion hydroxyde (**4** → **B'**) régénère l'intermédiaire **B** suite à une dernière isomérisation (**B'** → **B**). Il est intéressant de noter que l'intermédiaire **A** n'est pas présent dans ce cycle catalytique, autrement dit l'étape **A** → **B** est une étape d'initiation du mécanisme.

Enfin, un troisième chemin réactionnel est mis en évidence : suite à la déshydrogénation de **D** une deuxième liaison O-O peut être formée par l'ajout de OH<sup>-</sup> (**3** → **5**), ce qui mène au mécanisme **III** (en bleu dans la Figure IV.10) mettant en jeu un cycle tetraoxidane **6**. À notre connaissance, cet intermédiaire tetraoxidane n'a jamais été présenté dans la littérature, mais des espèces peroxo similaires ont été reportées théoriquement<sup>53,54</sup> comme expérimentalement.<sup>27,54,55</sup> Le mécanisme **III** cycle sur l'intermédiaire **D**, si bien que l'étape d'initiation correspond à **A** → **D**. Il est intéressant de constater que ce cycle a un seul intermédiaire commun avec le mécanisme **I**, et ne contient aucun des quatre intermédiaires classiques **A,B,C,E** (hormis lors de la phase d'initiation).

### IV.3.2 Comparaison énergétique des différents mécanismes

La Figure IV.11 montre les énergies des intermédiaires de réaction présentés en Figure IV.10, calculées à l'aide du modèle CHE, à  $\eta_{CHE} = 0,57$  V. Les étapes électrochimiquement limitantes des mécanismes **I**, **II** et **III** sont respectivement **B** → **C**, **1** → **2**, et **D** → **3'**, et fixent la valeur de la surtension CHE à 0,57 V, 0,57 V et 0,59 V. On pourrait penser que les mécanismes **I** et **II**, ayant la même surtension, qui de plus est due à une étape similaire (l'étape de formation de la liaison O-O), sont très proches. Cependant une différence importante peut être notée au niveau de l'étape de dissociation de O<sub>2</sub> : la première, **D**→**E**, est endothermique, ce qui signifie que quelle que soit la surtension appliquée, le mécanisme **I** présente toujours une barrière de 0,3 eV. Cette barrière n'était pas observée dans l'étude par Bajdich *et. al.*<sup>22</sup> car l'intermédiaire **D** n'était pas pris en

compte. À l'inverse, l'étape  $3 \rightarrow 4$  est exothermique. Le mécanisme **II** est ainsi entièrement exothermique à l'exception de la barrière d'isomérisation de 0,03 eV  $B' \rightarrow B$ . Cette différence d'énergie entre les deux étapes de dissociation de  $O_2$  est due à la stabilisation du cobalt penta-coordiné dans **4**. En effet l'oxygène voisin étant déshydrogéné, l'indice de liaison Co-O sera plus grand et le complexe plus stable que dans le cas de l'intermédiaire **E**. Ce raisonnement nous conduit à envisager la déshydrogénation d'un hydroxyde supplémentaire sur le même cobalt, qui sera détaillée dans la section IV.3.3 Enfin, dans le mécanisme **III**, l'étape électrochimique  $D \rightarrow 3'$  est endothermique à 0,57 V et n'a une énergie nulle qu'à 0,59 V, qui est la surtension pour ce mécanisme. Aucune autre étape n'est endothermique, y compris la dissociation de  $O_2$ . Ce mécanisme est donc légèrement plus efficace que le mécanisme **II**, en particulier pour des hauts potentiels. À notre connaissance, un tel mécanisme impliquant un cycle tetraoxidane n'a jamais été observé dans la littérature. Cette comparaison de mécanismes illustre que la seule considération du surpotentiel CHE n'est pas suffisante pour déterminer le meilleur mécanisme lorsque des étapes non-électrochimiques sont mises en jeu. Un compromis doit être fait entre le choix de la surtension et les barrières énergétiques accessibles à la température de travail.

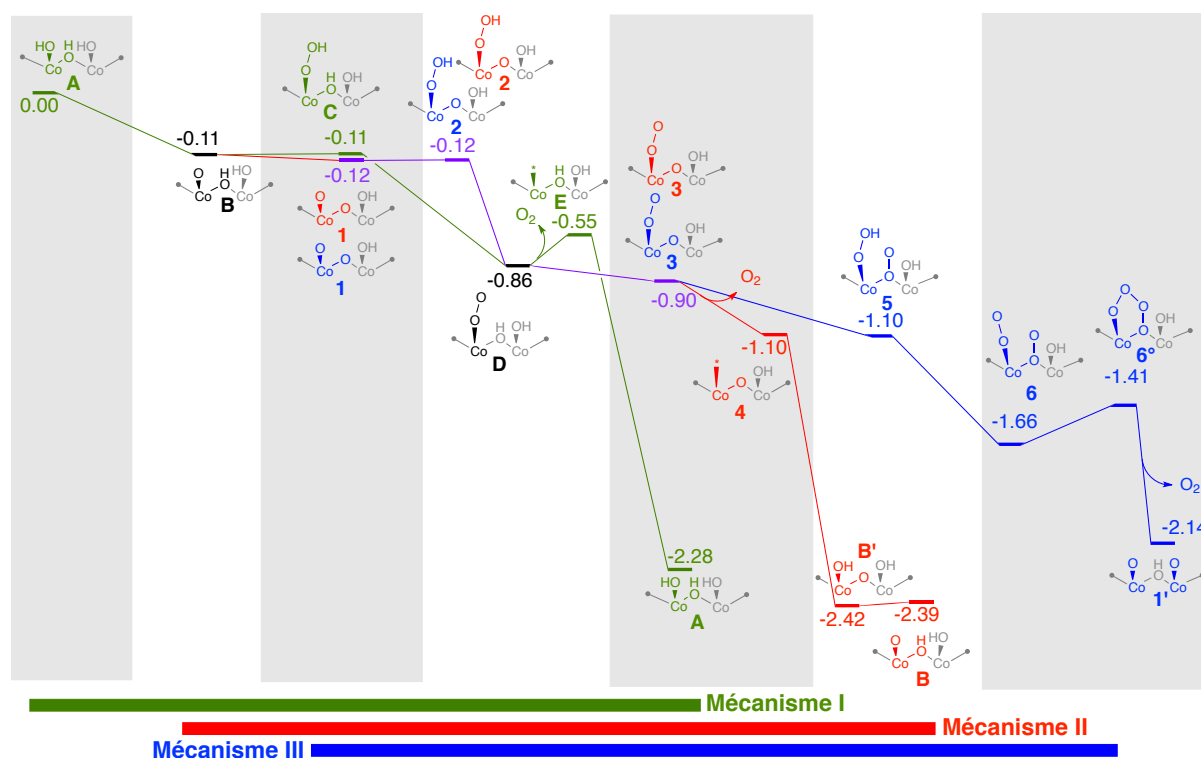


FIGURE IV.11 – Énergies CHE des intermédiaires présentés en Figure IV.10. Les colonnes grises et blanches délimitent les intermédiaires iso-électroniques, autrement dit les étapes électrochimiques sont celles qui correspondent à un changement de colonne.

### IV.3.3 Désorption de O<sub>2</sub> : participation d'un troisième site ?

Focalisons nous sur la comparaison des étapes **D→E** et **3→4** (respectivement mécanismes **I** et **II**), pour comprendre la différence de réactivité de ces étapes pourtant très semblables. La seule différence entre ces deux étapes est la déshydrogénation d'un site sur le cobalt voisin : la présence d'un site O\* au voisinage du site O-O\* favorise la désorption de O<sub>2</sub>. Sachant cela, l'implication d'un troisième site est à considérer, car chaque cobalt est lié à 3 sites de surface : deux sites de type *a* et un site de type *b*. Les intermédiaires supplémentaires considérés concernent ces 3 sites, et sont représentés dans le tableau IV.2.

Référence	
Intermédiaires à 3 sites	

TABLE IV.2 – Intermédiaires additionnels à 3 sites considérés

On peut alors comparer la désorption de O<sub>2</sub> dans trois situations différentes. La Figure IV.12 montre le profil énergétique de chacune des situations considérées dans cette étude.

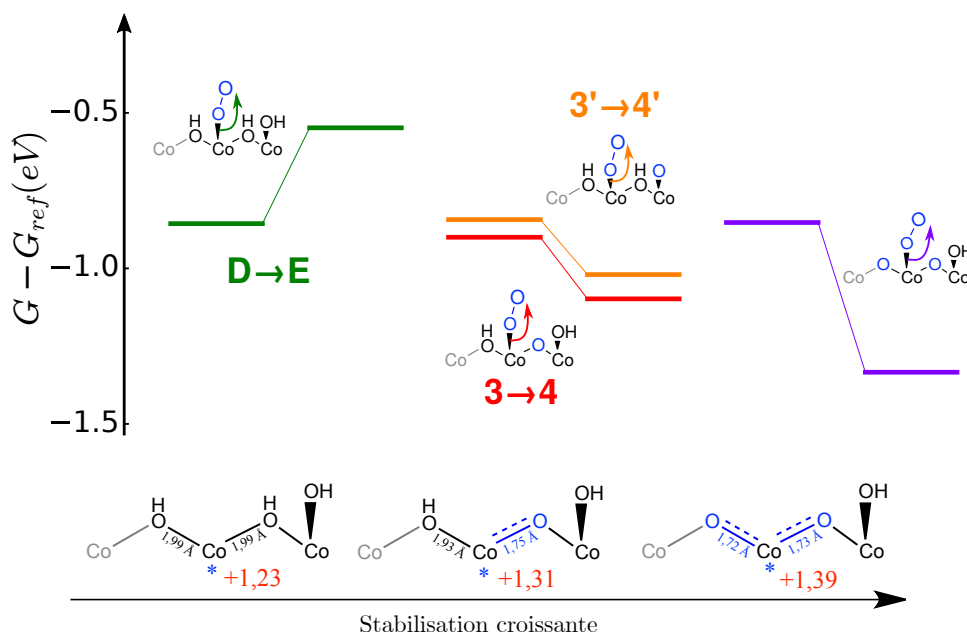


FIGURE IV.12 – Évolution du profil énergétique de la dissociation de O<sub>2</sub> en fonction de l'état d'hydrogénation des sites voisins, le potentiel étant fixé à  $\eta = 0,57V$ . En bas, les schémas donnent des informations sur les charges (en rouge) et les distances de liaison (en noir et en bleu) pour comprendre les différences de réactivité

On peut constater qu'à 0,57 V de surtension, les énergies des intermédiaires de type

O-O\* sont très proches, tandis que celles des produits de désorption "\*" varient considérablement. Si on s'intéresse de plus près à ces produits de désorption, on voit que leur stabilité est corrélée à l'indice de liaison des liaisons Co-O voisines. En effet, le cobalt qui s'est séparé du groupe O-O est pentavalent (ce qui est vérifié par son moment magnétique élevé dû à sa configuration haut spin), et est stabilisé par des liaisons à caractère double qu'il peut créer avec les oxygènes restants. Ainsi plus la surface sera déshydrogénée, plus la charge portée par le cobalt sera grande et plus la stabilisation sera grande.

Dans la situation  $3' \rightarrow 4'$ , le site déshydrogéné n'est pas directement lié au site de désorption de O<sub>2</sub>, pourtant l'effet de stabilisation est également observé. L'explication précédente est donc à généraliser : à charge constante, la déshydrogénation enrichit la surface en électrons, ce qui stabilise les intermédiaires à cobalt pentacoordiné. Nous reviendrons sur ces étapes lors de la prise en compte de la polarisation de surface (section IV.4).

Toutefois, cette étape n'a pas été intégrée au mécanisme global, car la déshydrogénation du 3<sup>e</sup> site est légèrement trop endothermique pour vérifier la condition de 0,5 eV mentionnée à la section IV.2.3.

## IV.4 Influence de la polarisation sur les résultats

### IV.4.1 Du métal au semi-conducteur : allure de la courbe de polarisation

Nous avons vu au chapitre II que dans le cas d'un métal la courbe de polarisation avait une allure parabolique résultant d'un comportement de type capacitif. Ce résultat semble être observé également dans le cas de semi-conducteurs car une régression parabolique est présentée.<sup>56</sup> La courbe de polarisation obtenue pour notre surface de référence (intermédiaire **A**) est présentée Figure IV.13.

Nous pouvons distinguer trois domaines de potentiels où l'allure de cette courbe est différente :

- Dans les intervalles  $\eta < -2$  V et  $\eta > 0$  V, l'allure de la courbe est parabolique, le comportement est donc de type capacitif. Ces cas correspondent à un semi-conducteur auquel on aura ajouté ou retiré des électrons : dans un cas la bande de conduction sera partiellement peuplée, et dans l'autre cas la bande de valence sera partiellement vidée. Dans les deux cas, la bande en remplissage aura un comportement métallique ce qui permet de justifier l'effet capacitif observé.

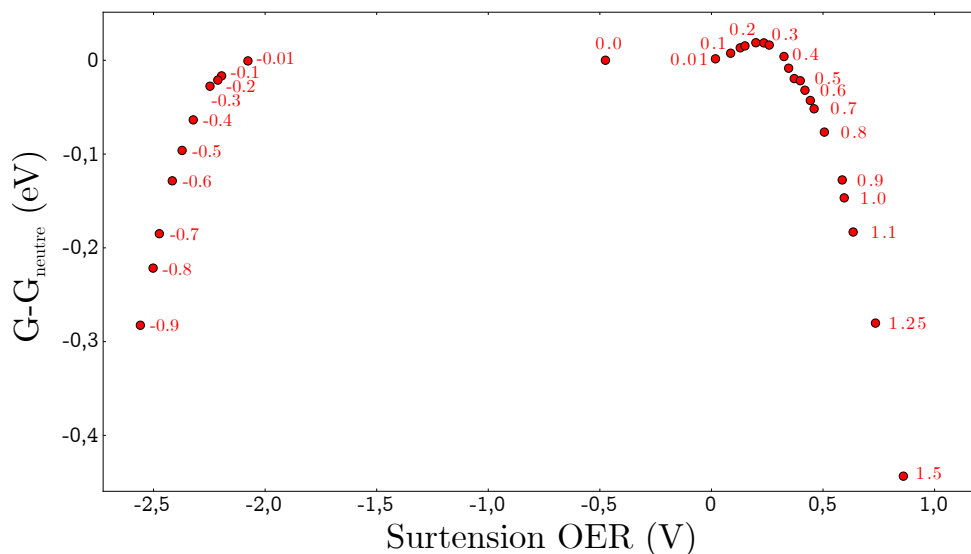


FIGURE IV.13 – Allure de la courbe de polarisation de la surface de référence. La charge de surface par maille est indiquée pour chaque point.

- Dans l'intervalle  $-2 \text{ V} < \eta < 0 \text{ V}$ , la courbe de polarisation est constante (plateau), et ce domaine correspond à la surface non ou peu chargée. On peut donc constater que l'hypothèse de charge constante est vérifiée dans cet intervalle, puisque la surface sera effectivement neutre.

On peut alors dès à présent observer que la validité des résultats CHE dépendront de la position de ces trois domaines par rapport au potentiel de travail.

Il est intéressant de vérifier que la largeur du plateau correspond à la différence d'énergie HO-BV, autrement dit le gap du semi-conducteur. Dans le cas de la surface de référence, le bandgap obtenu est de 2,3 eV, ce qui correspond bien à une largeur de plateau de 2 V. La différence est liée au phénomène de smearing de Fermi qui a été ajouté, et dont l'influence est détaillée en annexe.

#### IV.4.2 Analyse de la polarisation de tous les intermédiaires

Les courbes de polarisation ont été dressées pour les 33 intermédiaires sélectionnés, et ont toutes montré une allure semblable à la Figure IV.13. Pour déterminer l'effet de la polarisation au potentiel d'intérêt (surtension de 0,57 V), ces courbes ont été extrapolées à l'aide d'une courbe de régression adaptée. Les détails quant à cette régression sont présentés en annexe. À titre d'exemple, dans le cas de la surface de référence (Figure IV.13), la correction sur l'énergie due à la polarisation est de -0,12 eV.

La Figure IV.14 présente l'allure des courbes d'extrapolation des différents intermédiaires. Le surpotentiel de travail de 0,57 V correspond à un domaine où pour la majorité



des intermédiaires, l'effet de la polarisation sera faible.

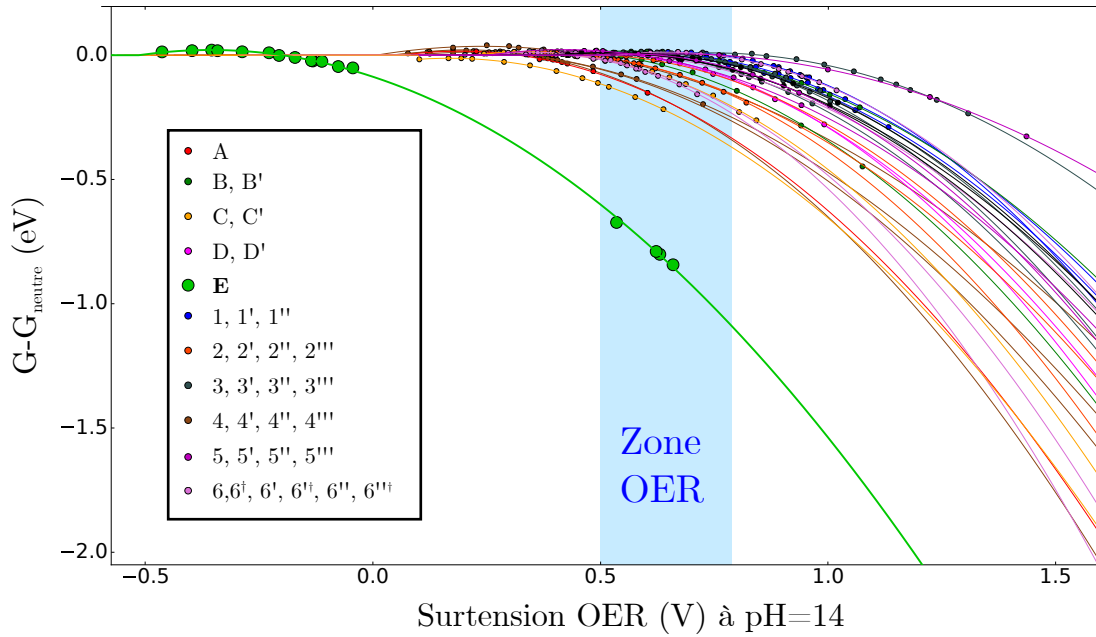


FIGURE IV.14 – Variation d'énergie par rapport à la surface neutre, pour chaque intermédiaire considéré

On constate notamment que l'intermédiaire **E** se démarque par un effet de polarisation à 0,57 V de surtension considérablement plus grand que les autres intermédiaires. Nous avons vu à la section IV.3.3 que l'énergie des intermédiaires **4**, **4'** et **E** était corrélée à la présence de sites déshydrogénés riches en électrons. Lors de cette discussion le système était à charge nulle car nous étions dans le modèle CHE. Ici nous mettons en évidence une différence notable entre l'approche à charge nulle et l'approche à potentiel constant : Dans le cas de l'intermédiaire **E**, la charge de surface nécessaire à atteindre un potentiel de  $\eta = 0,57$  V est importante, autrement dit la surface sera très polarisée à ce potentiel. Nous avons vu que plus la charge portée par le cobalt pentavalent était grande, plus la surface était stabilisée. Le modèle CHE donne donc une mauvaise estimation de l'énergie de l'intermédiaire **E** car il sous-estime cette charge pour respecter l'électro-neutralité.

Voyons maintenant comment ces observations modifient les profils énergétiques des trois mécanismes envisagés.

#### IV.4.3 Résultats concernant le mécanisme OER

Les résultats CHE présentés en Figure IV.11 ont été repris en incluant la polarisation, et comparés aux résultats sans polarisation. Comme nous voulons connaître l'influence sur la cinétique de la réaction, nous nous focaliserons sur :

1. Les étapes chimiques et électrochimiques limitantes
2. Les étapes qui deviennent limitantes suite à la prise en compte de la polarisation

Cette comparaison sur des étapes choisies est illustrée Figure IV.15.

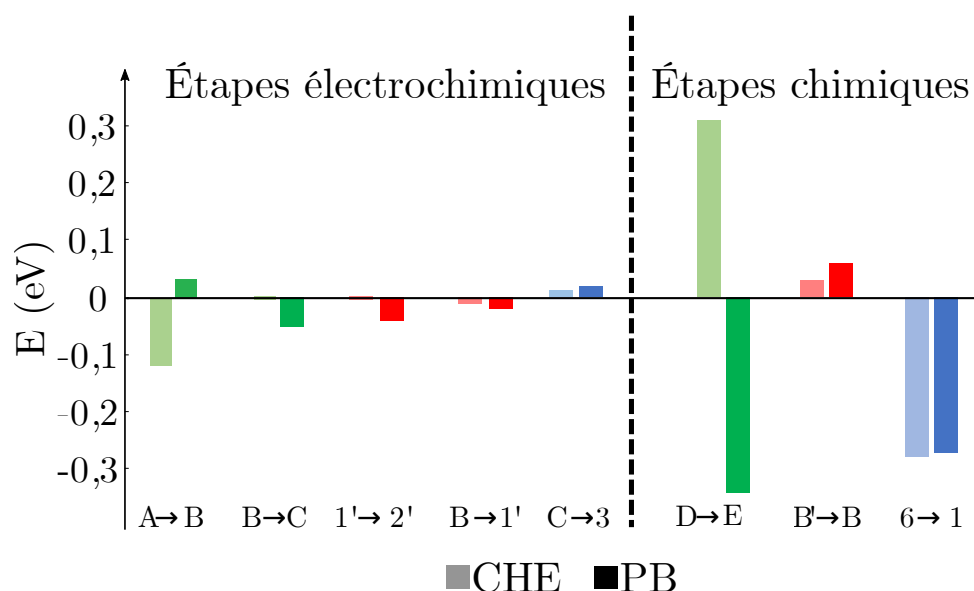


FIGURE IV.15 – Comparaison de l'énergie des étapes cinétiquement déterminantes pour les approches CHE (clair) et PB (foncé). Les couleurs vertes rouges et bleues correspondent respectivement aux mécanismes **I**, **II** et **III**.

Dans le mécanisme **I** l'étape limitante qui était l'étape **B→C** laisse la place à l'étape **A→B**. Ceci conduit à une redéfinition de la surtension du mécanisme **I** qui monte à 0,60 V. De même pour le mécanisme **II** l'étape limitante devient **B→1**, et la surtension descend à 0,55 V.

Pour le mécanisme **III**, l'étape limitante reste la même (**1→2**), mais son énergie varie, ce qui conduit à une surtension de 0,55 V (Tableau IV.3).

Concernant les étapes chimiques, l'influence de la polarisation est négligeable pour les mécanismes **II** et **III**, et considérable pour le mécanisme **I**. En effet, la forte correction de l'énergie de l'intermédiaire **E** a pour conséquence que l'étape **D→E** devient exothermique. Le mécanisme **I** ne présente alors plus de barrière non-électrochimique (Tableau IV.3).

En conclusion, les mécanismes **I**, **II** et **III** présentent un profil cinétique très similaire : si le mécanisme **II** semble le plus favorable avec une surtension minimale, on ne peut pas écarter les deux autres mécanismes.

Mécanisme	Surtension (V)		Barrière chimique (eV)	
	CHE	PB	CHE	PB
<b>I</b>	0,57	0,60	0,31	0
<b>II</b>	0,57	0,55	0,03	0,06
<b>III</b>	0,59	0,55	0	0

TABLE IV.3 – Comparaison des surtensions et barrières chimiques obtenus par les approches CHE et PB, pour une surtension de 0,57 V.

## IV.5 Inclusion des états de transition

La dernière amélioration que nous proposerons par rapport à l'étude de Bajdich *et al.*<sup>22</sup> est la considération dans le mécanisme des barrières énergétiques entre deux intermédiaires.

### IV.5.1 Quels états de transition calculer ?

En toute rigueur, pour dresser le profil énergétique final de la réaction, il faudrait déterminer les énergies des états de transition de chaque étape. On distinguera trois types d'étapes :

1. Les étapes d'adsorption/désorption sur 1 site
2. Les étapes d'adsorption/désorption sur 2 sites
3. Les étapes de réorganisation de la surface

Le cas 1 concerne toutes les étapes électrochimiques, ainsi que certaines étapes de désorption de  $O_2$ . Il n'est pas possible dans le modèle actuel de déterminer l'état de transition d'une étape électrochimique, car cela suppose de considérer un nombre d'électrons non constant au cours de l'acte élémentaire. Nous supposons que ces barrières sont faibles compte tenu du potentiel appliqué. Pour la désorption de  $O_2$  sur un site, la géométrie de l'acte élémentaire est intuitive donc nous pourrions estimer l'énergie d'activation par un simple balayage géométrique (appelé scan).

Le cas 2 concerne la désorption de  $O_2$  depuis l'intermédiaire **6** (rappelons que la désorption de  $O_2$  depuis l'intermédiaire **1** a été écartée par le critère de la section IV.2.3). Cette désorption a été étudiée à l'aide de la méthode présentée dans le chapitre II.

Enfin le cas 3 concerne les transferts d'hydrogène ( $B' \rightarrow B$  et  $2 \rightarrow D$ ). Ces transferts seront supposés rapides au vu des conditions (surface hydratée), et nous négligerons donc leur barrière d'activation. Une étude par Fester *et al.*<sup>57</sup> montre notamment que la présence d'une molécule d'eau en surface diminue considérablement la barrière de la migration des proton.

## IV.5.2 Étude de la désorption de O<sub>2</sub> à charge nulle

### Désorption depuis 1 site : mécanismes I et II

La désorption de O<sub>2</sub> dans les mécanismes **I** et **II** a été obtenue à partir des intermédiaires **D** et **3** par translation progressive des deux atomes d'oxygène hors de la surface à charge neutre. La Figure IV.16 présente l'énergie du système au cours de cette transformation.

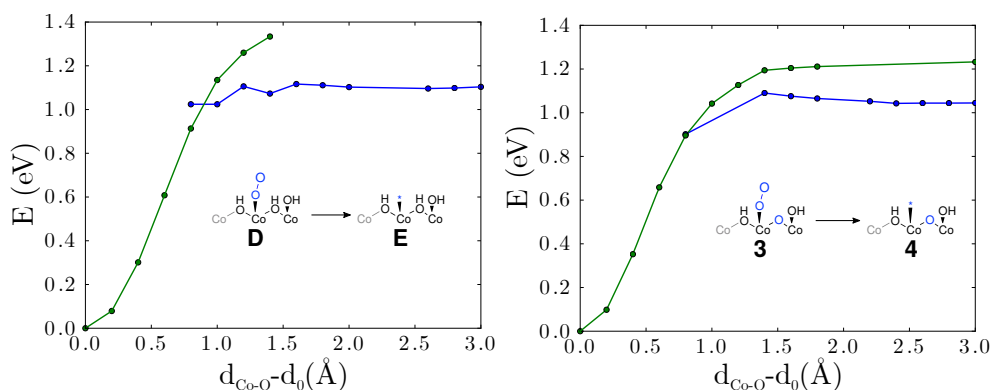


FIGURE IV.16 – Profil énergétique des étapes **D**→**E** (à gauche) et **3**→**4**. Les courbes bleue et verte correspondent à deux états de spin différents sur le cobalt portant le site réactif.

On peut constater que la barrière d'activation de ces étapes est négligeable, ce qui légitime le fait de ne pas rechercher explicitement d'état de transition pour les étapes d'adsorption ou de dissociation sur un site. On assimilera alors l'état de transition de telles étapes au maximum d'énergie entre le réactif et le produit de l'acte élémentaire.

### Désorption depuis 2 sites : mécanisme **III**, influence de la configuration

Dans le mécanisme **III**, on considère la libération de dioxygène adsorbé sur deux sites de surface. Compte tenu des différentes configuration, on distinguera trois cas : la réaction **6**→**1** (celle présentée dans le mécanisme **III**), mais aussi **6'**→**1'** et **6''**→**1''**, dans les mécanismes **III'** et **III''** en Annexe (Figure A.5).

Nous avons dans un premier temps considéré que cette désorption se faisait dans un seul acte élémentaire. L'étude par la méthode NEB de la surface d'énergie potentielle a mis en évidence deux intermédiaires supplémentaires, annotés par "°" et "†" et représentés Figure IV.17.

Nous sommes donc amenés à considérer trois états de transitions pour la désorption de O<sub>2</sub> de chaque mécanisme. La première étape n'est qu'une réorganisation mineure du système donc nous supposons que la barrière d'activation est négligeable. La deuxième

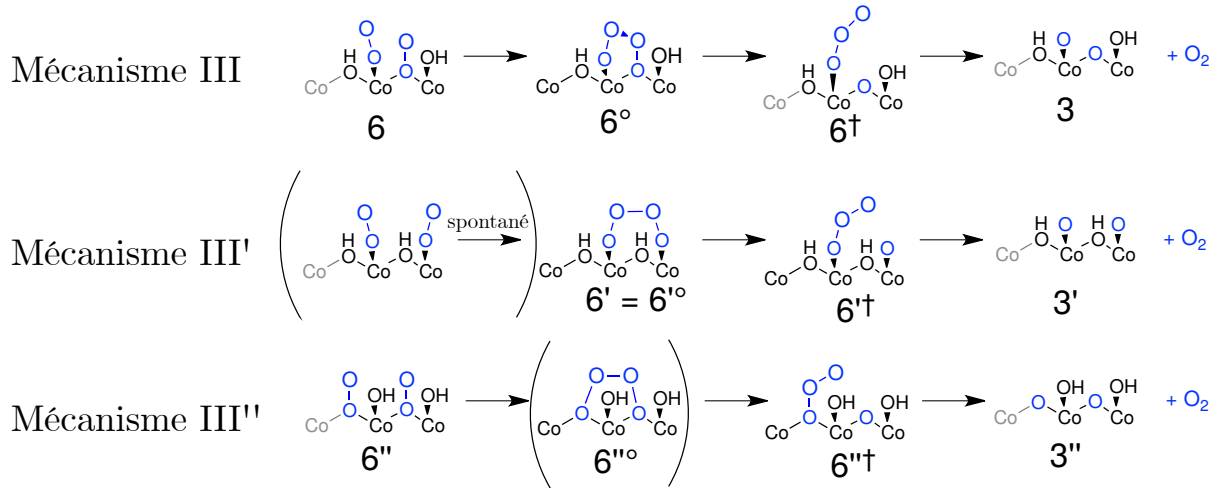


FIGURE IV.17 – Séparation en trois étapes de la dissociation de  $O_2$  sur deux sites. Les intermédiaires entre parenthèses sont ceux dont la géométrie n'a pas pu être convergée.

a été étudiée par la méthode présentée au chapitre II (NEB suivi de l'algorithme Quasi-Newton puis d'un calcul de fréquence). La troisième étape est une désorption sur un seul site, nous pourrions nous contenter d'un scan comme dans la section précédente.

Les résultats des barrières d'activation des deux dernières étapes de la Figure IV.17 sont présentés dans la Figure IV.18

Avant la prise en compte des états de transition, les mécanismes **III**, **III'** et **III''** avaient un profil énergétique très proche, en effet comme la liaison Co-O n'était pas rompue au cours du mécanisme, la nature différente des sites *a* et *b* (définis à la section IV.2.2) ne se faisait pas ressentir. Cependant, on peut s'attendre à une influence de la distance entre les deux oxygènes qui sont à l'origine du  $O_2$  désorbé. La considération des états de transition permet de retrouver cet effet : la désorption de  $O_2$  à partir de l'intermédiaire **6** sera plus favorable qu'à partir de **6'**, et l'intermédiaire **6''** présente même un blocage cinétique à cette étape. Ainsi nous pouvons affirmer que le mécanisme **III** sera le plus favorable parmi ces trois.

Les états de transition considérés ne concernent que les étapes non-électrochimiques, donc dans l'approche CHE la position des états de transition relativement aux réactifs et produits de l'étape ne dépendent pas du potentiel. On peut toutefois se demander quelle est l'influence de la polarisation sur l'énergie de l'état de transition. Cette étude est détaillée en Annexe (section A.2.6) et montre que cet effet est faible.

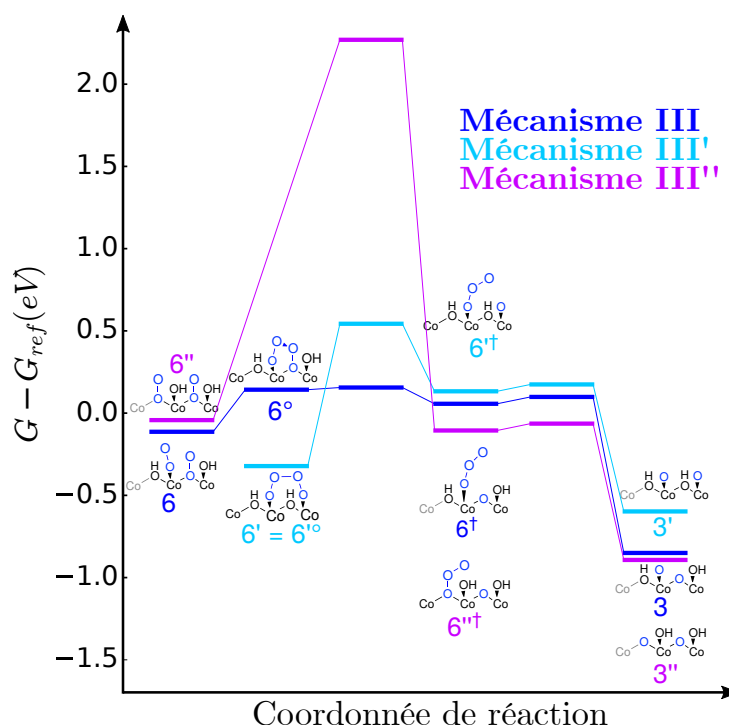


FIGURE IV.18 – Profil énergétique de l'étape de désorption de  $O_2$  des mécanismes **III**, **III'** et **III''**, tenant compte des états de transition à charge nulle.

Mécanisme	Surtension (V)	Étape associée	Barrière chimique (eV)	Étape associée
<b>I</b>	0,68	<b>A→B</b>	0	n.a.
<b>II</b>	0,55	<b>B→1</b>	0,06	<b>B'→B</b>
<b>III</b>	0,55	<b>1→2</b>	0,26	<b>6→6°</b>

TABLE IV.4 – Comparaison finale des différents mécanismes, avec inclusion de la polarisation et des états de transition.

### IV.5.3 Résultats finaux

Le tableau IV.4 présente la limitation chimique et électrochimique pour les mécanismes **I**, **II** et **III**. Un tableau présentant les résultats pour l'ensemble des 8 mécanismes est présenté en Annexe. À partir de ce tableau (et du tableau exhaustif présenté en Annexe A.3), nous pouvons faire les observations suivantes :

- Certains mécanismes présentés en Annexe présentent une barrière chimique très élevée et on peut supposer qu'ils ne seront pas observés. Parmi tous les autres, on ne peut pas de prime abord en conserver un qui se démarque des autres, d'autant plus que la variation de barrière énergétique d'un mécanisme à l'autre est de l'ordre de 0,1 eV, ce qui est dans la zone d'erreur de la DFT.
- Le choix des mécanismes majoritaires relève d'un compromis entre les barrières électrochimiques et non-électrochimiques. Cette question sera discutée dans la section

## IV.5.4

- D'un mécanisme à l'autre, les étapes cinétiquement limitantes sont de nature différentes donc nous ne pouvons pas nous focaliser sur une étape en particulier pour chercher à améliorer la cinétique de la réaction.
- Toutes les surtensions obtenues sont significativement plus élevées que la valeur expérimentale (autour de 0,4 V).<sup>15,22</sup> Nous noterons qu'ici aussi, nous sommes dans la zone d'erreur de la DFT.

**IV.5.4 Discussion : redéfinition de la surtension**

Si nous comparons les résultats des mécanismes **I** et **II**, nous constatons que la surtension du mécanisme **I** est notablement plus élevée que celle du mécanisme **II**. Pourtant, le tracé de l'énergie de l'étape **A**→**B** en fonction du potentiel, Figure IV.19, montre que cette différence notable de surtension correspond à une faible différence d'énergie : pour un potentiel fixé à  $\eta = 0,55$  V, la différence n'est que de 0,03 eV (nous rappelons que la relation entre l'énergie et le potentiel n'est pas linéaire dans l'approche PB). À température ambiante, les deux étapes seront observées. Nous voyons bien que la surtension définie dans le modèle CHE ne convient pas comme descripteur unique. Nous proposons dans cette section des perspectives pour définir une nouvelle surtension théorique.

Comme mentionné à la section IV.1.1, la surtension expérimentale est définie pour une densité de courant donnée (généralement 10 mA.cm<sup>-2</sup>). Cette densité de courant est proportionnelle à la vitesse de réaction, donc liée à une barrière cinétique. Or la surtension CHE est définie pour une barrière électrochimique nulle. Autrement dit elle ne considère pas qu'une barrière électrochimique non nulle pourrait être franchie à température ambiante, ce qui est cohérent avec la surestimation des surtensions CHE par rapport à la surtension expérimentale. En effet, pour l'étape électrochimiquement limitante, si on suppose par exemple qu'une barrière électrochimique de 0,1 eV peut être tolérée, cela conduit à définir une surtension 0,1 V plus basse (en supposant un électron échangé lors de cette étape).

On peut alors, en choisissant un critère de tolérance énergétique (en eV) que nous appellerons CTE, proposer une nouvelle définition de surtension, comme la tension telle que l'énergie de chaque étape électrochimique soit inférieure au CTE. Cette approche est présentée en Figure IV.19 sur l'exemple de l'étape **A**→**B**.

L'avantage de cette approche au delà de la simple redéfinition de la surtension est qu'il est possible de comparer les mécanismes en tenant compte notamment des étapes non-électrochimiques : si une étape non-électrochimique présente une barrière énergétique

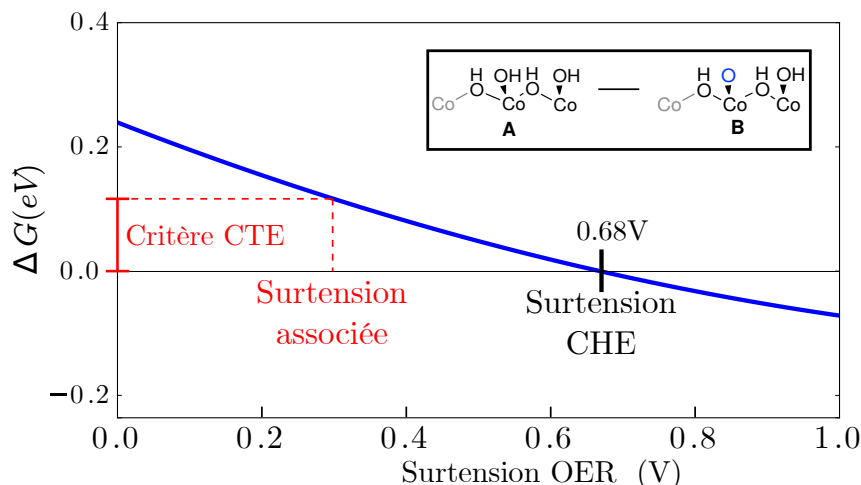


FIGURE IV.19 – Énergie de l'étape **A**→**B** en fonction du potentiel. Illustration du CTE et de la nouvelle définition de la surtension (en rouge).

supérieure au CTE, le mécanisme correspondant sera écarté.

La question restante est : quel critère énergétique choisir ? Une estimation grossière du CTE correspondant à une densité de courant de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  à température ambiante est présentée en Annexe A.2.8, conduisant à une valeur de 0,51 eV. D'une part cette valeur est supérieure à la plupart des barrières non-électrochimiques, ce qui confirme que la réactivité n'est pas lié à un seul mécanisme, mais d'autre part la définition d'une surtension par ce critère donne des résultats très éloignés de la surtension expérimentale. Il est donc intéressant de se pencher davantage sur la définition de ce CTE en se basant sur d'autres mécanismes d'électrocatalyse par exemple.

## IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une étude élargie du mécanisme OER en surface de  $\beta$ -CoOOH, en considérant tous les intermédiaires réactionnels à 2 sites, une modélisation explicite du potentiel électrochimique, et la considération des états de transition entre deux intermédiaires successifs. Le but de cette approche au delà d'étude de la réactivité du composé  $\beta$ -CoOOH, est de proposer des perspectives d'amélioration de la méthodologie habituellement utilisée. En effet, si ce composé dans son état pur n'est pas parmi les plus performants pour la réaction OER, il est structuellement très proche de certains catalyseurs parmi les meilleurs dans la littérature.<sup>11,58</sup> Une meilleure compréhension par les outils théoriques de ces composés est donc vivement souhaitée.

Nous avons pu constater que différents mécanismes entraient en compétition, présentant des profils énergétiques différents et pourtant des surtensions CHE très proches. La



justification d'un mécanisme par la validité de la surtension associée est donc remise en question.

De plus, nous avons observé que la méthode CHE décrivait très mal l'étape de désorption du dioxygène sur 1 site (mécanisme **I**) en surestimant son énergie. Cette étape était alors bloquante et d'autres mécanismes à 2 sites ont été considérés (mécanismes **II** et **III**). Cette problématique n'apparaît pas dans la littérature car cette étape est fusionnée avec l'étape précédente, qui est elle très exothermique. Cependant l'inclusion de la polarisation par la méthode de charge de surface a permis de corriger l'énergie de cette étape et de dresser un nouveau profil réactionnel où les trois mécanismes **I**, **II** et **III** (ainsi que leurs variantes configurationnelles) sont en compétition. La recherche d'un mécanisme unique pour la réaction OER en surface de  $\beta$ -CoOOH n'est donc pas pertinente.

La limitation cinétique du processus global n'est pas seulement électrochimique, et le critère de surtension tel que défini dans la méthode CHE n'est pas suffisant pour caractériser l'efficacité d'un électrocatalyseur. Ce travail amène donc les perspectives suivantes :

- Expérimentalement, l'étude de la réactivité d'un électrocatalyseur en fonction de la température pourrait confirmer l'existence de barrières non-électrochimiques qui limitent la vitesse de la réaction OER.
- Des études expérimentales pourraient également valider l'existence des intermédiaires tetraoxidanes présentés.
- Une étude micro-cinétique à partir du profil énergétique présenté ici permettrait de simuler l'allure de la courbe intensité-potentiel observée expérimentalement.

## Références

- (1) QURESHI, M. ; GARCIA-ESPARZA, A. T. ; SHINAGAWA, T. ; SAUTET, P. ; LE BAHERS, T. ; TAKANABE, K. *Sust. Ener. Fuels* **2018**, *2*, 2044–2052.
- (2) KHAN, M. A. ; ZHAO, H. ; ZOU, W. ; CHEN, Z. ; CAO, W. ; FANG, J. ; XU, J. ; ZHANG, L. ; ZHANG, J., *Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis* ; 4 ; Springer Singapore : 2018 ; t. 1, p. 483–530.
- (3) HARRIMAN, A. ; PICKERING, I. J. ; THOMAS, J. M. ; CHRISTENSEN, P. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988**, *84*, 2795–2806.
- (4) PING, Y. ; NIELSEN, R. J. ; GODDARD III, W. A. *J. Am. Chem. Soc* **2016**, *139*, 149–155.
- (5) SEITZ, L. C. ; DICKENS, C. F. ; NISHIO, K. ; HIKITA, Y. ; MONTOYA, J. ; DOYLE, A. ; KIRK, C. ; VOJVODIC, A. ; HWANG, H. Y. ; NORSKOV, J. K. ; JARAMILLO, T. F. *Science (80-. )*. **2016**, *353*, 1011–1014.
- (6) YU, X. ; ZHANG, M. ; YUAN, W. ; SHI, G. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6921–6928.
- (7) GONG, M. ; DAI, H. *Nano Res.* **2015**, *8*, 23–39.
- (8) WANG, J. ; CUI, W. ; LIU, Q. ; XING, Z. ; ASIRI, A. M. ; SUN, X. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 215–230.
- (9) WANG, Y. ; YAN, D. ; EL HANKARI, S. ; ZOU, Y. ; WANG, S. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1800064.
- (10) SONG, F. ; BAI, L. ; MOYSIADOU, A. ; LEE, S. ; HU, C. ; LIARDET, L. ; HU, X. *J. Am. Chem. Soc* **2018**, *140*, 7748–7759.
- (11) ZHANG, B. et al. *Science (80-. )*. **2016**, *352*, 333–337.
- (12) ZHAO, S. et al. *Nat. Ener.* **2016**, *1*, 1–10.
- (13) XU, X. ; SONG, F. ; HU, X. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–7.
- (14) MCCRORY, C. C. L. ; JUNG, S. ; PETERS, J. C. ; JARAMILLO, T. F. *J. Am. Chem. Soc* **2013**, *135*, 16977–16987.
- (15) HUNTER, B. M. ; GRAY, H. B. ; MILLER, A. M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14120–14136.
- (16) SUEN, N. T. ; HUNG, S. F. ; QUAN, Q. ; ZHANG, N. ; XU, Y. J. ; CHEN, H. M. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 337–365.

- 
- (17) FIDELSKY, V.; BUTERA, V.; ZAFFRAN, J.; TOROKER, M. C. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 1–5.
- (18) DENG, X.; TÜYSÜZ, H. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3701–3714.
- (19) CHIVOT, J.; MENDOZA, L.; MANSOUR, C.; PAUपोर्टÉ, T.; CASSIR, M. *Corr. Sc.* **2008**, *50*, 62–69.
- (20) CALLE-VALLEJO, F.; KOPER, M. T. *Electrochim. Acta* **2012**, *84*, 3–11.
- (21) TRIPKOVIC, V.; HANSEN, H. A.; VEGGE, T. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8558–8571.
- (22) BAJDICH, M.; GARCÍA-MOTA, M.; VOJVODIC, A.; NØRSKOV, J. K.; BELL, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13521–13530.
- (23) CHEN, J.; SELLONI, A. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20002–20006.
- (24) WANG, J.; LIU, J.; ZHANG, B.; WAN, H.; LI, Z.; JI, X.; XU, K.; CHEN, C.; ZHA, D.; MIAO, L.; JIANG, J. *Nano Ener.* **2017**, *42*, 98–105.
- (25) NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; LOGADOTTIR, A.; BAHN, S.; HANSEN, L. B.; BOLLINGER, M.; BENGGAARD, H.; HAMMER, B.; SLJIVANCANIN, Z.; MAVRIKAKIS, M.; XU, Y.; DAHL, S.; JACOBSEN, C. J. *J. Catal.* **2002**, *209*, 275–278.
- (26) VALDÉS, A. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 49–70.
- (27) ULLMAN, A. M.; BRODSKY, C. N.; LI, N.; ZHENG, S. L.; NOCERA, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4229–4236.
- (28) YEO, B. S.; BELL, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5587–5593.
- (29) QUAINO, P.; JUAREZ, F.; SANTOS, E.; SCHMICKLER, W. *Beil. J. Nano.* **2014**, *5*, 846–854.
- (30) HUANG, X.; WANG, J.; TAO, H. B.; TIAN, H.; XU, H. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3340–3345.
- (31) MAN, I. C.; SU, H.-Y.; CALLE-VALLEJO, F.; HANSEN, H. A.; MARTÍNEZ, J. I.; INOGLU, N. G.; KITCHIN, J.; JARAMILLO, T. F.; NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1159–1165.
- (32) ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; NØRSKOV, J. K. *Chem. Phys.* **2005**, *319*, 178–184.
- (33) DIAZ-MORALES, O.; LEDEZMA-YANEZ, I.; KOPER, M. T.; CALLE-VALLEJO, F. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5380–5387.
- (34) BRIQUET, L. G.; SARWAR, M.; MUGO, J.; JONES, G.; CALLE-VALLEJO, F. *Chem. Cat. Chem.* **2017**, *9*, 1261–1268.
-

- (35) LIU, D. ; LIU, Y. ; ZHOU, Z. ; DING, S. ; XIA, Z. ; LI, M. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 25195–25203.
- (36) KRESSE, G. ; HAFNER, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269.
- (37) KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (38) KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J. *Comput. Mat. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (39) KRESSE, G. ; JOUBERT, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (40) PERDEW, J. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (41) DUDAREV, S. ; BOTTON, G. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505–1509.
- (42) GARCÍA-MOTA, M. ; BAJDICH, M. ; VISWANATHAN, V. ; VOJVODIC, A. ; BELL, A. T. ; NØRSKOV, J. K. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21077–21082.
- (43) NURLAELA, E. ; WANG, H. ; SHINAGAWA, T. ; FLANAGAN, S. ; OULD-CHIKH, S. ; QURESHI, M. ; MICS, Z. ; SAUTET, P. ; LE BAHERS, T. ; CÁNOVAS, E. ; BONN, M. ; TAKANABE, K. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4117–4126.
- (44) STEINMANN, S. N. ; CORMINBOEUF, C. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 044117.
- (45) STEINMANN, S. N. ; CORMINBOEUF, C. *J. Chem. Theor. Comput.* **2011**, *7*, 3567–3577.
- (46) <https://github.com/henniggroup/VASPsol>.
- (47) MATHEW, K. ; HENNIG, R. G. *Cond. Matter. Mtrl. Sci.* **2016**, 1–6.
- (48) TAYLOR, C. D. ; WASILESKI, S. A. ; FILHOL, J. S. ; NEUROCK, M. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 1–16.
- (49) HUANG, Z. ; ZHAO, Y. ; SONG, Y. ; LI, Y. ; WU, G. ; TANG, H. ; ZHAO, J. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 80059–80064.
- (50) WANG, H. ; FENG, E.-m. ; LIU, Y.-m. ; ZHANG, C.-y. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 7777–7783.
- (51) DELAPLANE, R. G. ; IBERS, J. A. ; FERRARO, J. R. ; RUSH, J. J. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1920–1927.
- (52) LE BAHERS, T. ; RÉRAT, M. ; SAUTET, P. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5997–6008.
- (53) TKALYCH, A. J. ; ZHUANG, H. L. ; CARTER, E. A. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5329–5339.
- (54) BERGMANN, A. ; JONES, T. E. ; MARTINEZ MORENO, E. ; TESCHNER, D. ; CHERNEV, P. ; GLIECH, M. ; REIER, T. ; DAU, H. ; STRASSER, P. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 711–719.

- (55) ZHANG, M. ; DE RESPINIS, M. ; FREI, H. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 362–367.
- (56) HUANG, Y. ; NIELSEN, R. J. ; GODDARD, W. A. *J. Am. Chem. Soc* **2018**, *140*, 16773–16782.
- (57) FESTER, J. ; GARCÍA-MELCHOR, M. ; WALTON, A. S. ; BAJDICH, M. ; LI, Z. ; LAMMICH, L. ; VOJVODIC, A. ; LAURITSEN, J. V. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 6–13.
- (58) BURKE, M. S. ; KAST, M. G. ; TROTOCHAUD, L. ; SMITH, A. M. ; BOETTCHER, S. W. *J. Am. Chem. Soc* **2015**, *137*, 3638–3648.

# Chapitre V

## Photo-oxydation de biomasse : cas du glycérol

Le travail présenté dans ce chapitre se déroule dans le cadre de la collaboration *LIA Funcat* avec l'Université d'Ottawa. Il s'agit d'une étude essentiellement bibliographique qui présente la perspective d'une collaboration théorie/expérience sur la photo-oxydation du glycérol.



### V.1 Introduction

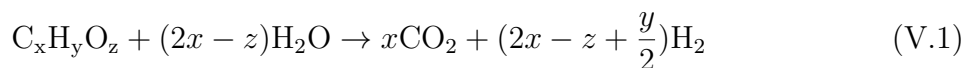
Lors des deux derniers chapitres, nous avons étudié la photodissociation de l'eau, qui n'est pas encore à maturité et présente des efficacités trop faibles pour être commercialisable à court terme. En effet, le choix de l'énergie des photons pose un compromis trop contraignant : cette énergie doit être suffisamment haute pour surpasser la barrière thermodynamique de 1,23 eV et les surtensions, mais suffisamment basse pour être contenue dans le spectre solaire. On peut constater que la demi réaction d'oxydation de l'eau est en grande partie responsable de cette limitation (à la fois par un potentiel standard élevé et une grande surtension), alors que son seul rôle est de fournir des électrons au système pour permettre la réduction des protons en hydrogène. De plus, le dioxygène ainsi produit est un sous-produit qui ne présente pas d'intérêt en soi. Au contraire, il apporte la difficulté

supplémentaire de devoir être séparé du dihydrogène formé pour éviter la combustion de ce dernier, ce qui implique la séparation des sites de réduction et d'oxydation, qui est naturelle dans le cas de l'électrocatalyse ou photo-électrocatalyse, mais problématique pour la photocatalyse directe.

Au vu de toutes ces limitations, il serait intéressant de trouver une alternative pour la demi-réaction OER ayant une barrière thermodynamique plus faible. La question qui se pose alors est le choix du réactif d'oxydation. Comme nous recherchons des ressources renouvelables, l'utilisation de la biomasse est la solution pertinente. L'objectif est alors de combiner la production d'hydrogène avec des réactions d'oxydation de composés issus de la biomasse en cherchant à les valoriser, c'est à dire obtenir des produits d'oxydation ayant une valeur ajoutée pour l'industrie chimique.

### V.1.1 La biomasse comme source d'hydrogène

À l'heure actuelle la production d'hydrogène à partir de biomasse est déjà présente sur le marché, via des processus thermiques<sup>1</sup> ou encore biologiques.<sup>2-4</sup> Elle s'effectue par une réaction de reformage qui s'écrit, dans sa forme complète, sous la forme de l'équation V.1 :



Cette réaction correspond à l'oxydation complète d'un composé  $C_xH_yO_z$ , qui maximise la quantité de  $H_2$  produite pour ce composé. Cependant l'obtention de  $CO_2$  n'est pas désirable, et on préférera à l'oxydation complète une oxydation partielle conduisant à des molécules carbonées de plus grande valeur ajoutée, notamment par une conservation du squelette carboné pour des applications chimiques. Dans ce contexte, la question de la sélectivité sera cruciale et s'ajoutera à la problématique d'efficacité du reformage.

En comparaison à la dissociation de l'eau, le reformage de biomasse est une réaction énergétiquement moins coûteuse. À titre d'exemple, à 298 K l'enthalpie de production d'une mole de  $H_2$  par dissociation de l'eau est de 242 kJ contre 15 à 40 kJ à partir d'alcools.<sup>1</sup> On peut voir cette réaction comme un transfert d'énergie depuis l'énergie chimique contenue dans la biomasse vers l'énergie chimique contenue dans  $H_2$ .<sup>5</sup> Cependant le processus thermique reste très coûteux en énergie et en équipement, ce qui justifie l'intérêt qui est porté aux voies électro- et photo-chimiques dans la littérature.<sup>6-8</sup> Ces voies ont de surcroît montré des résultats très prometteurs sur les sélectivités obtenues sur les produits d'oxydation.<sup>6,7,9</sup>

### V.1.2 Un réactif cible : le glycérol

La biomasse exploitée correspond à 75 % à des composés cellulosiques, à 10-20 % à de la lignine et le reste est principalement constitué de lipides (Figure V.1).<sup>6</sup>

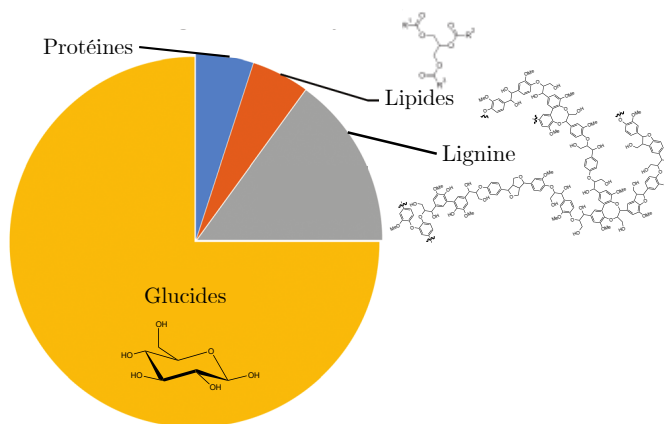


FIGURE V.1 – Composition de la biomasse

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'étudier la photo-oxydation du glycérol car ce composé présente un bon compromis entre coût de production et rendement de reformage.<sup>10</sup> En effet le glycérol est un sous-produit de la conversion de lipides en biodiesel par transestérification (voir Figure V.2).<sup>11</sup> Son utilisation concerne principalement les domaines de l'alimentation et de l'hygiène,<sup>12</sup> et sa production est excédentaire par rapport à sa consommation.<sup>13</sup> Le développement des biodiesels d'une part, et le manque d'applications à grande échelle du glycérol d'autre part, font donc de ce composé une source d'hydrogène de choix.<sup>11,12</sup>

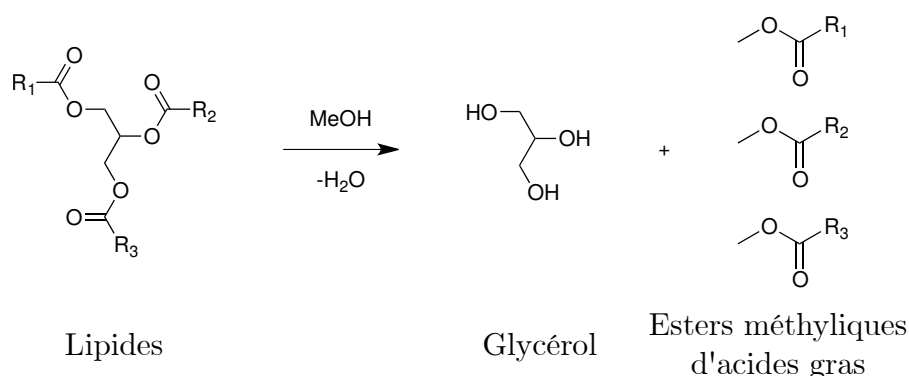


FIGURE V.2 – Équation de la transestérification conduisant au glycérol et des composants du biodiesel à partir de lipides.



## V.2 Étude bibliographique

### V.2.1 État de l'art de la photo-oxydation du glycérol

La recherche sur la photo-oxydation du glycérol n'en est qu'à ses débuts,<sup>8</sup> et nous pouvons la répartir en deux catégories :

- Les études de photo-oxydation du glycérol en présence de  $O_2$ , ayant pour but d'effectuer une valorisation du glycérol par une oxydation partielle, au détriment de la formation d'hydrogène.<sup>9</sup> Elles ne rentrent donc pas dans le cadre de notre problématique.
- Les études de photo-reformage du glycérol en l'absence de  $O_2$ , ayant pour but la production d'hydrogène et portant peu d'attention à la valorisation du glycérol en limitant l'oxydation complète en  $CO_2$ .<sup>14-19</sup>

La majorité des études portent sur le semi-conducteur  $TiO_2$  en raison de ses remarquables propriétés photocatalytiques. Il convient toutefois de mettre en œuvre des semi-conducteurs alternatifs absorbant dans le domaine visible, ce qui permet non seulement de collecter une plus grande partie de l'énergie solaire mais aussi de fournir des trous ayant des potentiels oxydants plus faibles pour permettre une meilleure sélectivité. En particulier le transfert de trous de  $TiO_2$  vers une molécule adsorbée a été identifié comme la cause de rupture oxydante des liaisons C-C,<sup>20</sup> ce que nous cherchons à éviter.

Nous pouvons citer toutefois certaines études prometteuses combinant production d'hydrogène et sélectivité. Les travaux de Chong *et. al.* ont permis de mettre en évidence une photo-conversion du glycérol en hydroxyacétaldéhyde (HAA) (composé  $C_2$ ) et  $H_2$  avec une sélectivité de 90 % pour une conversion de 40 %. Cette sélectivité a été obtenue en surface (110) de  $TiO_2$  rutile irradié par une lampe au xénon, et dépend fortement de l'orientation de surface choisie.<sup>21</sup> Hermès *et. al.* ont étudié le photo-reformage du glycérol sur  $ZnO$  activé par une irradiation UV, montrant une sélectivité 2 : 1 vis à vis des composés glycéraldéhyde et dihydroxyacétone qui n'a pas pu être contrôlée par des paramètres physiques tels que la concentration de catalyseur, le pH ou encore la température.<sup>22</sup>

Deux types de mécanismes sont possibles pour la photo-oxydation du glycérol : un mécanisme photo-électrocatalytique où l'oxydation du glycérol se déroule en surface du catalyseur par un processus électrochimique, et un mécanisme par transfert radicalaire, où l'oxydation du glycérol se déroule en solution par réaction d'oxydoréduction avec l'espèce radicalaire  $OH^\bullet$  qui est générée en surface. Cette espèce est très réactive et ne permettra pas d'oxydation sélective.<sup>23</sup> Si la compétition entre ces deux mécanismes est discutée dans le cas de photocatalyseurs à bandgap large tels que  $TiO_2$ ,<sup>21</sup> nous considérerons ici

des semi-conducteurs qui génèrent des trous trop peu oxydants pour oxyder la molécule d'eau en  $\text{OH}^\bullet$ . La sélectivité sera en lien avec le potentiel oxydant fourni par les trous en surface du photocatalyseur.

L'approche présentée dans ce chapitre est dans la continuité des chapitres précédents : il s'agira d'adapter le processus photo-électrocatalytique en proposant un système combinant un semi-conducteur et un co-catalyseur d'oxydation du glycérol. Pour avoir les éléments nécessaires au choix du semi-conducteur, nous devons avant tout étudier la thermodynamique de la réaction de reformage.

## V.2.2 Étude thermodynamique de l'oxydation du glycérol

Le glycérol contient 3 fonctions alcool qui peuvent être oxydées, ce qui donne un grand nombre de produits d'oxydation possibles. La Figure V.3 montre une proposition de mécanisme d'oxydations successives à partir de produits d'oxydation mis en évidence expérimentalement.<sup>24</sup>

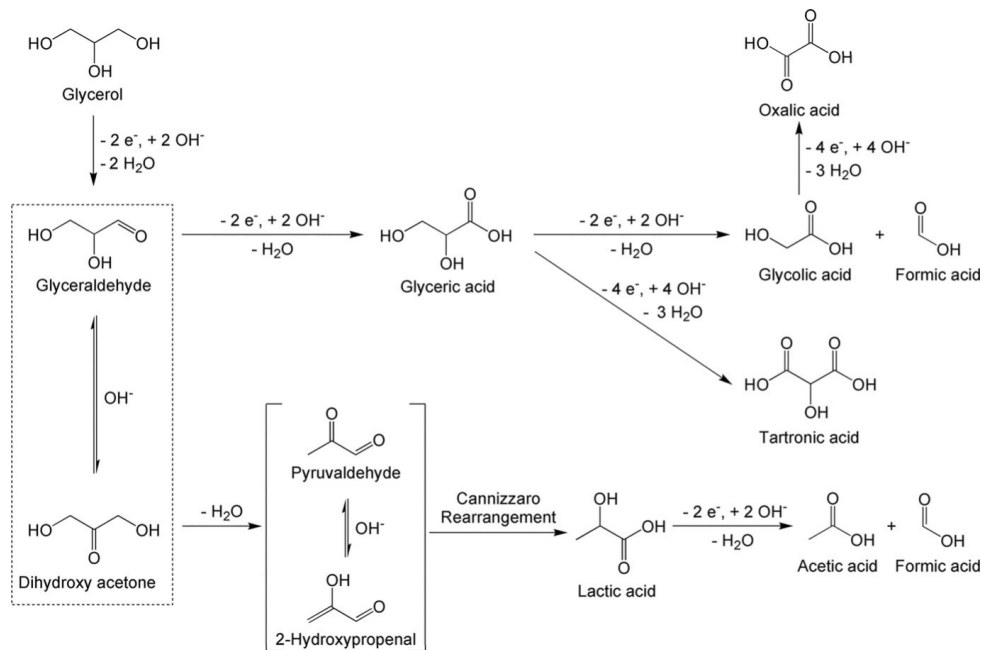
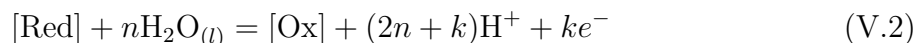


FIGURE V.3 – Étapes successives de l'oxydation du glycérol. Tirée de [24].

Pour déterminer si une sélectivité est possible sur ces oxydations, nous pouvons dans un premier temps effectuer une étude thermodynamique. Si on se restreint aux réactions conservant le squelette  $\text{C}_3$ , une étape d'oxydation s'écrit par l'équation suivante :



À partir de résultats obtenus par Vasiliu *et. al.* et de données tabulées, nous avons pu collecter les enthalpies de réaction (présentées dans le tableau A.4 en annexe) de chacune de ces étapes.<sup>25–30</sup> À partir de cette enthalpie et du nombre  $k$  d'électrons échangés le potentiel standard d'oxydation a été déterminé à 0 K :

$$\Delta rH^\circ = -kFE^\circ(\text{vs.ERH}) \quad (\text{V.3})$$

La Figure V.4 présente les réactions d'oxydation thermodynamiquement favorables pour trois domaines de potentiels électrochimiques.

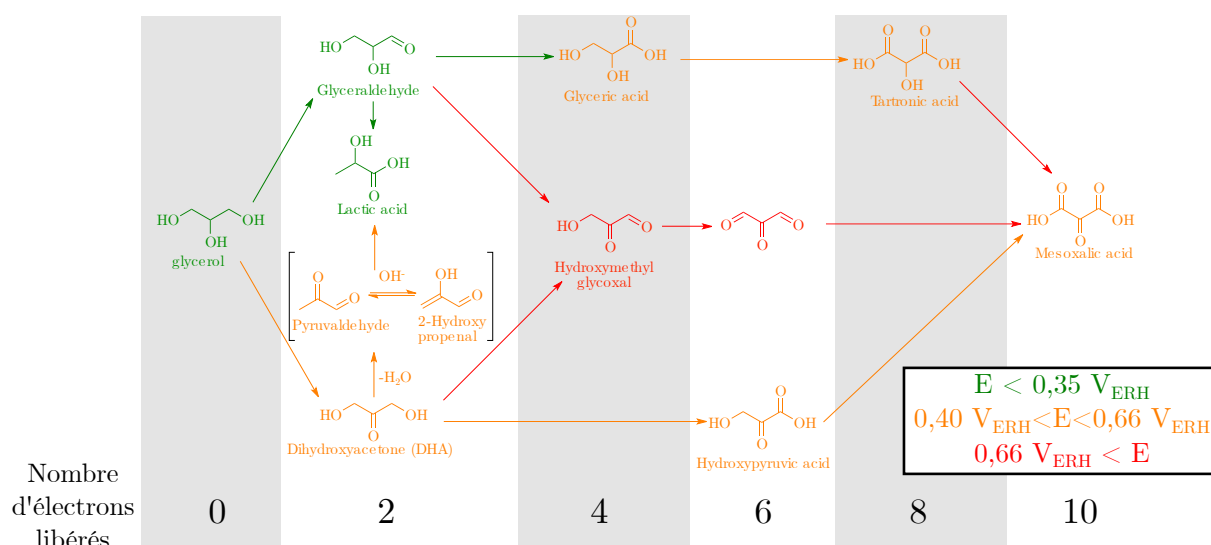


FIGURE V.4 – Mécanismes thermodynamiquement permis en fonction du potentiel appliqué. Le passage d'une colonne à la suivante implique la production d'une molécule de  $\text{H}_2$  et l'échange de 2 électrons.

On peut constater par ces considérations thermodynamiques que le choix du potentiel électrochimique de travail pourrait limiter le nombre de produits d'oxydations obtenus. On retrouve également le fait que les potentiels d'oxydation étant inférieurs à 1,23 V *vs.* ERH, l'oxydation du glycérol sera a priori moins coûteuse en énergie que l'oxydation de l'eau.

Au delà du coût énergétique, plusieurs problématiques sont à considérer ici, en lien avec la quantité d'hydrogène produite mais aussi la valorisation du glycérol :

- Maximiser la sélectivité pour éviter l'obtention de mélanges de sous-produits. On cherchera pour cela à travailler à un potentiel réduit. Cette approche est en accord avec les oxydations sélectives de glycérol en acide lactique par voie électrochimique observées dans la littérature.<sup>31,32</sup>
- Maximiser la quantité d'hydrogène produit tout en gardant le squelette  $\text{C}_3$ . Le com-

posé cible serait au vu de cette problématique l'acide mésoxalique, sa production à partir d'une mole de glycérol conduisant à la production de 5 moles de  $H_2$ .

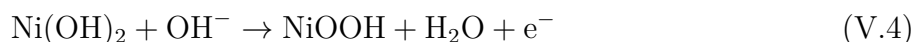
- Maximiser la valeur ajoutée du produit d'oxydation obtenu. Le composé cible serait alors l'acide tartronique dont le prix actuel s'élève à 1564 \$US/g.<sup>10</sup>

Cependant, comme pour la dissociation de l'eau, il faudra tenir compte des effets cinétiques, qui dépendent du catalyseur utilisé. La surtension qui s'ajoute aux potentiels d'oxydation mentionnés dépend également des réactions considérés, donc la discussion sur la sélectivité sera amenée à évoluer suite aux considérations cinétiques.

### V.2.3 Choix du co-catalyseur

En milieu acide, le platine se distingue comme le meilleur électrocatalyseur pour l'oxydation du glycérol, avec un potentiel d'activité de 0,4 V *vs.* ERH. Tous les autres catalyseurs, à l'exception de l'or,<sup>33</sup> sont instables ou inactifs dans ces conditions.<sup>34</sup> Le platine pur présente une faible sélectivité et il a été montré que sa modification par des éléments du bloc *p* permet d'atteindre des hautes sélectivités tout en abaissant le potentiel appliqué.<sup>34</sup>

L'étude de l'oxydation du glycérol en milieu basique permet l'utilisation de métaux non-précieux dont le nickel. Celui ci présente une activité au delà de 1,1 V *vs.* ERH, qui est un potentiel notablement plus élevé que par des métaux nobles dans les mêmes conditions, mais reste compatible avec une approche photo-électrocatalytique par la lumière visible. Dans cette gamme de potentiels le nickel est présent sous forme hydroxyde  $Ni(OH)_2$ . Il est généralement admis qu'à sa surface les premières étapes de l'électro-oxydation d'alcools se font par le schéma suivant<sup>11,35,36</sup> :



Dans le cas du glycérol, le potentiel d'activité observé de 1,1 V est inférieur au potentiel de 1,3 V *vs.* RHE nécessaire à oxyder  $Ni(OH)_2$  en  $NiOOH$ . Il a été alors proposé que cette oxydation de Ni (du degré II vers le degré III) n'est que partielle et se fait en synergie avec la première oxydation du glycérol.<sup>36-38</sup>

Dans le cadre de la collaboration LIA, le choix de travailler sur l'électrocatalyseur  $NiOOH$  a été fait d'une part car ce matériau fait déjà partie des catalyseurs étudiés par l'équipe collaboratrice,<sup>39-43</sup> d'autre part car d'un point de vue théorique l'étude présentée au chapitre IV concerne le composé  $CoOOH$  qui est isostructuré à  $NiOOH$ .

Le co-catalyseur étant choisi, nous connaissons le potentiel d'oxydation à atteindre

en surface du semi-conducteur et pouvons en déduire un critère sur le bandgap qui sera différent de celui de la photodissociation de l'eau.

#### V.2.4 Choix du semi-conducteur

Dans le cas de la photodissociation de l'eau, nous avons défini un cahier des charges lors des chapitres I et II, qui portait sur le bandgap, la masse effective des porteurs de charge, ainsi que la constante diélectrique. A priori ces critères seront inchangés dans le cas du photo-reformage du glycérol, à l'exception du bandgap.

Le compromis à faire sur le choix du bandgap est à redéfinir : le bandgap maximal devra tenir compte non pas de la limitation due au spectre solaire mais du potentiel imposé par la sélectivité de la réaction en surface du co-catalyseur. Sachant que la ddp thermodynamique est de 0,6 V et que la surtension sera de l'ordre de 0,5 V, le bandgap ciblé sera autour de 1,0-1,5 V. Ce domaine est différent de celui considéré pour la photodissociation de l'eau, et s'approche du domaine étudié en photovoltaïque. Le choix du semi-conducteur pourra être fait parmi une large base de données de matériaux issus de ce domaine très actif ; il sera fait dans un second temps lorsqu'un cahier des charges aura été déterminé vis à vis du potentiel oxydant à induire en surface.

### V.3 Étude par DFT de produits d'oxydation du glycérol sur NiOOH : perspectives

Dans cette partie, nous présenterons la perspective d'une approche DFT en collaboration avec les travaux effectués au sein de l'université d'Ottawa ayant pour but de caractériser expérimentalement les produits d'oxydation du glycérol directement en surface de NiOOH.

#### V.3.1 État de l'art des études DFT

La plupart des études DFT d'oxydation du glycérol présentes dans la littérature concernent la catalyse thermique, en surface de métaux 0 principalement.<sup>44,45</sup> Les travaux de Liu *et. al.* ont montré que la rupture des liaisons C-O et C-C était plus difficile que les liaisons C-H et O-H<sup>44,46</sup>, ce qui est en accord avec des études réalisées sur d'autres alcools tels que l'éthanol.<sup>47</sup>

Certaines études ont mis en œuvre la méthode CHE présentée au chapitre précédent pour modéliser l'électro-oxydation du glycérol, sur surface de platine ou encore d'or.<sup>33,48,49</sup>

Il a été montré en particulier que la sélectivité obtenue pouvait dépendre de l'orientation de surface,<sup>48</sup> et qu'elle était favorable à la conservation du squelette C<sub>3</sub>, en particulier en milieu aqueux.<sup>49</sup>

Aucune étude théorique portant sur l'oxydation du glycérol en surface de NiOOH n'a été publiée à l'heure actuelle à notre connaissance.

### V.3.2 Présentation du projet de recherche

L'équipe collaboratrice parvient à mesurer les spectres IR de produits d'oxydations du glycérol en solution mais aussi adsorbée en surface, à l'aide de la méthode de modulation de phase PM-IRRAS (voir Figure V.5).<sup>36</sup> Cependant, ces résultats sont difficiles à interpréter car les nombreux produits d'oxydation possibles présentent des signatures vibrationnelles très proches. De plus l'influence de l'adsorption sur le spectre IR est mal connue et rend la caractérisation d'autant plus ardue.

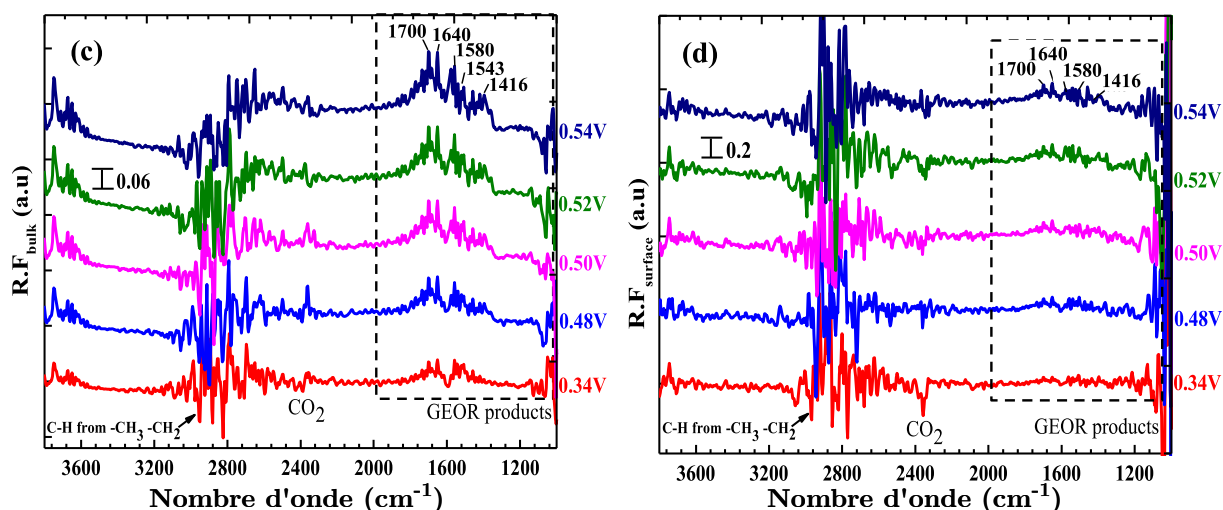


FIGURE V.5 – Spectres PM-IRRAS de produits d'électro-oxydation du glycérol sur feuilles de Ni dans une solution de KOH à 1 M et glycérol à 0,1 M, pour différents potentiels *vs.* Hg/HgO. Le spectre de gauche correspond aux espèces d'oxydation dans la solution à proximité de l'électrode, et le spectre de droite correspond aux espèces d'oxydation en surface. Tirée de [36].

Dans ce contexte, l'utilisation de l'approche *ab initio* permet d'apporter un appui à la caractérisation. En effet le tracé d'un spectre IR simulé est rendu possible par une étude vibrationnelle du système telle que présentée au chapitre II (section II.4.2). La Figure V.6 présente la comparaison entre un spectre IR expérimental et simulé du glycérol en phase gaz.

La difficulté dans la perspective considérée est alors de modéliser le glycérol et ses composés d'oxydation au sein du système électrochimique, à savoir dans un état d'adsorption

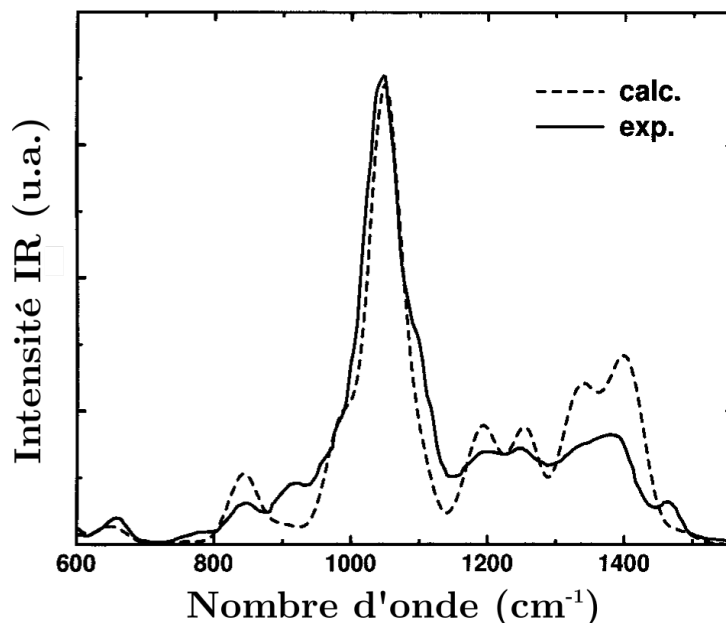


FIGURE V.6 – Comparaison de spectres IR du glycérol en phase gaz. Le spectre expérimental est représenté en pointillés et le spectre simulé par la fonctionnelle B3-LYP est représenté en trait plein. Tirée de [50].

de surface et soumis à un potentiel électrochimique oxydant.

### V.3.3 Choix de la surface de NiOOH

Il est connu que dans les conditions basiques et oxydantes considérées, le nickel est sous la forme oxyhydroxyde NiOOH,<sup>51,52</sup> que l'on peut modéliser par la forme allotropique  $\beta$ -NiOOH par le même raisonnement que présenté en section IV.2.2. La question à se poser est alors le choix de l'orientation de surface de NiOOH, comme on a pu le voir dans ce chapitre les résultats de sélectivité semblent particulièrement affectés par celle-ci.<sup>21,48,49</sup> Cette orientation de surface est difficile à mesurer expérimentalement car l'espèce NiOOH est formée *in situ* par oxydation. Nous pouvons nous inspirer des résultats théoriques portant sur la stabilité et activité relative de différentes orientations de surface de  $\beta$ -NiOOH vis à vis de la réaction OER. Il a été montré que la surface (0001) bien qu'étant la plus stable,<sup>53,54</sup> n'était pas la plus active<sup>55,56</sup>, mais la littérature est mitigée entre le choix des surfaces (10-10)<sup>56-58</sup> et (10-15)<sup>55,59,60</sup>. Une étude comparative de l'adsorption du glycérol en fonction des trois orientations (0001), (10-10) et (10-15) serait alors pertinente pour guider ce choix.

La construction des surfaces se fera alors suivant la même procédure que celle décrite dans la section IV.2.2, à savoir par une étude de l'hydrogénation de surface en fonction du potentiel, ainsi que la convergence du nombre de couches dans le slab.

L'étude de l'adsorption de molécules de squelette  $C_3$  n'est pas immédiate car différentes conformations moléculaires devront être étudiées, ainsi que différentes configurations de surface. Nous pouvons également prévoir que la déshydrogénation partielle de la surface favorisera l'adsorption par création de liaisons hydrogènes entre les fonctions alcools de la molécule considérée et les oxygènes libres de la surface. Enfin, les observations expérimentales peuvent correspondre à des intermédiaires réactionnels liés de façon covalente à la surface  $NiOOH$ , mais ceci dépasse le cadre de l'étude car demanderait de caractériser un ensemble trop grand de systèmes pour une approche DFT.

## V.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons considéré l'utilisation de la biomasse et en particulier du glycérol comme anode sacrificielle. La voie photo-électrochimique pourrait permettre de combiner la production d'hydrogène à la valorisation du glycérol par oxydation. Si le cahier des charges de la photodissociation de l'eau est largement discuté dans la littérature, ce n'est pas le cas du photoreformage du glycérol, et c'est un travail qui a été entamé ici. Comme la différence provient du potentiel standard de réaction, une étude thermodynamique a été effectuée et a montré qu'il était entre 0,2 et 0,7V *V vs. ESH*. En particulier une problématique importante s'ajoute : la sélectivité de cette oxydation. La perspective d'une approche mêlant théorie et expérience est présentée ici, dans le but de faciliter la détermination des produits d'oxydation du glycérol et ainsi comprendre les origines de la sélectivité. Cette approche devrait être mise en route prochainement dans le cadre de la collaboration *LIA Functat*. La collaboration débutera par une étude du co-catalyseur  $NiOOH$  pour mieux cerner la surtension associée. Enfin, en combinant l'étude thermodynamique avec l'étude de ce co-catalyseur, nous serons en mesure de proposer des semi-conducteurs pour constituer un ensemble semi-conducteur/co-catalyseur pour le photoreformage et la valorisation du glycérol.



## Références

- (1) NAVARRO, R. M. ; PEÑA, M. A. ; FIERRO, J. L. G. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3952–3991.
- (2) LEE, H. S. ; VERMAAS, W. F. J. ; RITTMANN, B. E. *Trends Biotechnol.* **2010**, *28*, 262–271.
- (3) ABDESHAHIAN, P. ; HAMID, A. A. ; SIMAYI, Y. ; KALIL, M. S. ; KADIER, A. *Renew. Ener.* **2014**, *71*, 466–472.
- (4) Da SILVA, G. P. ; MACK, M. ; CONTIERO, J. *Biotech. Adv.* **2009**, *27*, 30–39.
- (5) KHAN, M. A. ; ZHAO, H. ; ZOU, W. ; CHEN, Z. ; CAO, W. ; FANG, J. ; XU, J. ; ZHANG, L. ; ZHANG, J., *Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis*; 4; Springer Singapore : 2018 ; t. 1, p. 483–530.
- (6) PUGA, A. V. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *315*, 1–66.
- (7) GRANONE, L. I. ; SIELAND, F. ; ZHENG, N. ; DILLERT, R. ; BAHNEMANN, D. W. *Green Chem.* **2018**, *20*, 1169–1192.
- (8) DODEKATOS, G. ; SCHÜNEMANN, S. ; TÜYSÜZ, H. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6301–6333.
- (9) ZHANG, Y. ; ZHANG, N. ; TANG, Z. R. ; XU, Y. J. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1820–1824.
- (10) KATRYNIOK, B. ; KIMURA, H. ; SKRZYŃSKA, E. ; GIRARDON, J. S. ; FONGARLAND, P. ; CAPRON, M. ; DUCOULOMBIER, R. ; MIMURA, N. ; PAUL, S. ; DUMEIGNIL, F. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1960–1979.
- (11) SIMÕES, M. ; BARANTON, S. ; COUTANCEAU, C. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 2106–2124.
- (12) QUISPE, C. A. ; CORONADO, C. J. ; CARVALHO, J. A. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *27*, 475–493.
- (13) YANG, F. ; HANNA, M. A. ; SUN, R. *Biotech. Biofuels* **2012**, *5*, 1–10.
- (14) PANAGIOTOPOULOU, P. ; KARAMEROU, E. E. ; KONDARIDES, D. I. *Catal. Today* **2013**, *209*, 91–98.
- (15) PETALA, A. ; IOANNIDOU, E. ; GEORGAKA, A. ; BOURIKAS, K. ; KONDARIDES, D. I. *Appl. Catal. B Env.* **2015**, *178*, 201–209.
- (16) LALITHA, K. ; SADANANDAM, G. ; KUMARI, V. D. ; SUBRAHMANYAM, M. ; SREEDHAR, B. ; HEBALKAR, N. Y. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22181–22189.

- (17) BASTOS, S. A. L. ; LOPES, P. A. L. ; SANTOS, F. N. ; SILVA, L. A. *Int. J. Hydr. Ener.* **2014**, *39*, 14588–14595.
- (18) LOPES, P. A. ; MASCARENHAS, A. J. ; SILVA, L. A. *J. Alloy. Compd.* **2015**, *649*, 332–336.
- (19) TAYLOR, S. ; MEHTA, M. ; SAMOKHVALOV, A. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 942–949.
- (20) SANWALD, K. E. ; BERTO, T. F. ; EISENREICH, W. ; GUTIÉRREZ, O. Y. ; LERCHER, J. A. *J. Catal.* **2016**, *344*, 806–816.
- (21) CHONG, R. ; LI, J. ; ZHOU, X. ; MA, Y. ; YANG, J. ; HUANG, L. ; HAN, H. ; ZHANG, F. ; LI, C. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 165–167.
- (22) HERMES, N. A. ; CORSETTI, A. R. ; PACHECO, A. S. ; LANSARIN, M. A. *J. Adv. Oxid. Techol.* **2015**, *18*, 315–321.
- (23) BRUNET, L. ; LYON, D. Y. ; HOTZE, E. M. ; ALVAREZ, P. J. J. ; WIESNER, M. R. *Env. Sci. Tech.* **2009**, *43*, 4355–4360.
- (24) KHEZRI, B. ; LIAO, H. ; WEBSTER, R. D. ; SUN, L. ; DAI, C. ; FISHER, A. C. ; XU, Z. J. *J. Catal.* **2017**, *356*, 14–21.
- (25) VASILIU, M. ; JONES, A. J. ; GUYN, K. ; DIXON, D. A. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20738–20754.
- (26) PEDLEY, J. B. *STANDARD THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CHEMICAL SUBSTANCES*; rapp. tech. ; Thermodynamics Research Center (TRC), Texas A&M University, 1994.
- (27) BASTOS, M. ; NILSSON, S.-o. ; DA SILVA, M. D. M. C. R. ; DA SILVA, M. A. V. R. ; WADSÖ, I. *J. Chem. Thermodyn.* **1988**, *20*, 1353–1359.
- (28) LINSTROM, P. J. ; MALLARD, W. G. Eds. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69l.
- (29) PILCHER, G. ; BICKERTON, J. ; ZAKI, A. A. *J. Chem. Soc., Dalt. trans* **1983**, 2657–2659.
- (30) EMEL'YANENKO, V. N. ; VEREVKIN, S. P. ; STEPURKO, E. N. ; ROGANOV, G. N. ; GEORGIEVA, M. K. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2010**, *84*, 1301–1308.
- (31) DAI, C. ; SUN, L. ; LIAO, H. ; KHEZRI, B. ; WEBSTER, R. D. ; FISHER, A. C. ; XU, Z. J. *J. Catal.* **2017**, *356*, 14–21.
- (32) LEE, C. S. ; AROUA, M. K. ; WAN DAUD, W. A. ; COGNET, P. ; PÉRÈS, Y. ; AJEEL, M. A. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 1–11.

- 
- (33) VALTER, M. ; BUSCH, M. ; WICKMAN, B. ; GRÖNBECK, H. ; BALTRUSAITIS, J. ; HELLMAN, A. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 10489–10494.
- (34) COUTANCEAU, C. ; BARANTON, S. ; KOUAMÉ, R. S. B. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 1–15.
- (35) FLEISCHMANN, M. ; KORINEK, K. ; PLETCHER, D. *Electrochim. Acta* **1964**, *9*, 281.
- (36) HOUACHE, M. S. E. ; COSSAR, E. ; NTAIS, S. ; BARANOVA, E. A. *J. Pow. Sour.* **2018**, *375*, 310–319.
- (37) TEHRANI, R. M. ; AB GHANI, S. *Electrochim. Acta* **2012**, *70*, 153–157.
- (38) OLIVEIRA, V. L. ; MORAIS, C. ; SERVAT, K. ; NAPPORN, T. W. ; TREMILIOSI-FILHO, G. ; KOKOH, K. B. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *703*, 56–62.
- (39) ALLAGUI, A. ; SARFRAZ, S. ; BARANOVA, E. A. *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 253–259.
- (40) NTAIS, S. ; SEROV, A. ; ANDERSEN, N. I. ; ROY, A. J. ; COSSAR, E. ; ALLAGUI, A. ; LU, Z. ; CUI, X. ; BARANOVA, E. A. ; ATANASSOV, P. *Electrochim. Acta* **2016**, *222*, 1455–1463.
- (41) ALLAGUI, A. ; ALAMI, A. H. ; BARANOVA, E. A. ; WÜTHRICH, R. *J. Power Sources* **2014**, *262*, 178–182.
- (42) BARANOVA, E. A. ; CALLY, A. ; ALLAGUI, A. ; NTAIS, S. ; WÜTHRICH, R. *Comptes Rendus Chim.* **2013**, *16*, 28–33.
- (43) ALLAGUI, A. ; SARFRAZ, S. ; NTAIS, S. ; AL MOMANI, F. ; BARANOVA, E. A. *Int. J. Hydr. Ener.* **2014**, *39*, 41–48.
- (44) LIU, B. ; GAO, F. *Catalysts* **2018**, *8*, 1–27.
- (45) LIU, B. ; GREELEY, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 6475.
- (46) LIU, B. ; GREELEY, J. *Top. Catal.* **2012**, *55*, 280–289.
- (47) MONYONCHO, E. A. ; STEINMANN, S. N. ; MICHEL, C. ; BARANOVA, E. A. ; WOO, T. K. ; SAUTET, P. ; LYON, E. D. ; UMR, C. ; CLAUDE, U. ; LYON, B. ; CHIMIE, L. D. ; LYON, F. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4894–4906.
- (48) GARCIA, A. C. ; KOLB, M. J. ; VAN NIEROP Y SANCHEZ, C. ; VOS, J. ; BIRDJA, Y. Y. ; KWON, Y. ; TREMILIOSI-FILHO, G. ; KOPER, M. T. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4491–4500.
- (49) XIE, T. ; BODENSCHATZ, C. J. ; GETMAN, R. B. *React. Chem. Eng.* **2019**, *4*, 383–392.
-

- (50) CHELLI, R. ; GERVASIO, F. L. ; GELLINI, C. ; PROCACCI, P. ; CARDINI, G. ; SCHETTINO, V. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5351–5357.
- (51) OLIVA, P. ; LEONARDI, J. ; LAURENT, J. F. ; DELMAS, C. ; BRACONNIER, J. J. ; FIGLARZ, M. ; FIEVET, F. ; de GUIBERT, A. *J. Pow. Sour.* **1982**, *8*, 229–255.
- (52) VAN DER VEN, A. ; MORGAN, D. ; MENG, Y. S. ; CEDER, G. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A210.
- (53) TKALYCH, A. J. ; ZHUANG, H. L. ; CARTER, E. A. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5329–5339.
- (54) TKALYCH, A. J. ; YU, K. ; CARTER, E. A. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24315–24322.
- (55) LI, Y.-f. ; SELLONI, A. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1148–1153.
- (56) FIDELSKY, V. ; CASPARY TOROKER, M. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 8104–8108.
- (57) SHIN, H. ; XIAO, H. ; GODDARD, W. A. ; SHIN, H. ; XIAO, H. ; III, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc* **2018**, *140*, 6745–6748.
- (58) XIAO, H. ; SHIN, H. ; GODDARD, W. A. *PNAS* **2018**, *115*, 5872–5877.
- (59) FIDELSKY, V. ; TOROKER, M. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 7491–7497.
- (60) FIDELSKY, V. ; TOROKER, M. C. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25405–25410.



# Chapitre VI

## Conclusion et perspectives

Ces trois années de thèse ont été consacrées à l'étude *ab initio* de différents aspects de la production d'hydrogène par photo-électrocatalyse. La complexité du processus, de l'absorption de la lumière à la production de  $H_2$ , rend l'étude de ces système très difficile. Notre approche consistant à décomposer ce processus en une succession d'étapes élémentaires pour en faciliter l'étude nous a conduit à employer différents domaines de la chimie quantique, depuis les méthodes de calcul de propriétés opto-électroniques de semi-conducteurs jusqu'à la détermination de mécanismes électrochimiques à l'interface co-catalyseur/électrolyte. Cela a été l'occasion de travailler dans le cadre de collaborations entièrement théoriques ou encore théorie/expérience.

Après avoir rappelé les problématiques de ce domaine tant sur le plan sociétal que scientifique au **chapitre I**, nous avons présenté au chapitre **II** les différentes méthodes et outils théoriques permettant d'améliorer la description des phénomènes mis en jeu dans la photodissociation de l'eau. Nous avons pu dissocier l'étude du semi-conducteur de celle du co-catalyseur, ce qui nous a permis d'isoler leur étude dans les deux chapitre suivants.

Le **chapitre III** a été consacré à l'étude de semi-conducteurs dérivés de BiCuOS, pour voir dans quelle mesure ses performances pouvaient être ajustées par un choix de composition chimique. Les résultats obtenus, dont une partie a pu être vérifiée via une collaboration expérimentale, montrent que les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur BiCuOS peuvent être modifiées par des substitutions des ions métalliques. La famille  $M^{III}M^I$ OS s'avère alors prometteuse et ce chapitre ouvre la voie à de futures recherches dans le but de conduire l'optimisation de ces composés vers le critère  $1,8 \text{ eV} < \text{bandgap} < 2,2 \text{ eV}$  requis pour une application en photodissociation de l'eau.

Les travaux du **chapitre IV** ont porté sur l'amélioration de la description des interfaces co-catalyseur/électrolyte dans le cas du composé modèle CoOOH. Grâce à une approche permettant de déterminer explicitement les effets du potentiel électrochimique,

nous avons pu identifier les limitations de l'approche à charge nulle CHE, très répandue dans la littérature. Un nouveau formalisme a été proposé pour la définition de la surtension qui est le marqueur de l'efficacité d'un électrocatalyseur.

Dans le **chapitre V**, nous avons envisagé une solution alternative pour la production d'hydrogène à la photodissociation de l'eau, qui consiste à remplacer la réaction OER par une réaction d'oxydation de constituants de la biomasse. En particulier l'oxydation du glycérol en surface de NiOOH est envisagée, et une étude préliminaire est présentée dans le but d'aider à la caractérisation expérimentale de la sélectivité de cette oxydation.

Par la considération de dopages ou encore la modélisation explicite d'interfaces polarisées, cette thèse montre qu'aujourd'hui les outils théoriques et les ressources calculatoires permettent une description de plus en plus fine de processus physico-chimiques complexes. La méthode de caractérisation de semi-conducteurs pourrait être étendue à un plus large panel de matériaux, permettant par ce travail pionnier de guider la recherche expérimentale dans ce domaine. Concernant la réactivité en surface du co-catalyseur, le profil énergétique complexe à plusieurs mécanismes qui a été mis en évidence pourrait être suivi par une étude microcinétique. Celle-ci consisterait en une détermination de la vitesse de la réaction à partir des barrières énergétiques considérées ici, dans le but de reproduire l'allure de la courbe intensité-potentiel.<sup>1-3</sup>

Enfin, l'étude de l'interface semi-conducteur/co-catalyseur est la pièce manquante à une modélisation complète du processus photo-électrochimique. Elle nécessiterait d'importantes ressources calculatoires mais permettrait de déterminer les positions des bandes du semi-conducteur *in situ*.<sup>4-6</sup> Toutes ces données calculées à l'échelle atomique (constante diélectrique, mobilité de charges, cinétique électrochimique) pourraient également être introduites dans une approche multi-échelle.<sup>7-11</sup> Cette approche consiste à simuler les courants de porteurs de charge à l'aide d'équations semi-classiques issues de la physique des semi-conducteurs.

## Références

- (1) NÚÑEZ, M. ; VLACHOS, D. G. *Indu. Eng. Chemi. Res.* **2018**, DOI : 10.1021/acs.iecr.8b04801.
- (2) REUTER, K. *Catal. Lett.* **2017**, 114, 541–563.
- (3) MAESTRI, M. ; REUTER, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1194–1197.
- (4) PHAM, T. A. ; PING, Y. ; GALLI, G. *Nat. Mater.* **2017**, 16, 401–408.

- (5) PING, Y. ; GODDARD III, W. A. ; GALLI, G. A. *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 5264–5267.
- (6) PING, Y. ; SUNDARARAMAN, R. ; GODDARD III, W. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 30499–30509.
- (7) GAUDY, Y. K. ; DILGER, S. ; LANDSMANN, S. ; ASCHAUER, U. ; POKRANT, S. ; HAUSSENER, S. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17337–17352.
- (8) GAUDY, Y. K. ; HAUSSENER, S. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3100–3114.
- (9) GARCIA-ESPARZA, A. T. ; TAKANABE, K. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2894–2908.
- (10) HAUSSENER, S. ; XIANG, C. ; SPURGEON, J. M. ; ARDO, S. ; LEWIS, N. S. ; WEBER, A. Z. *Ener. Envi. Sc.* **2012**, *5*, 9922–9935.
- (11) SALCICCIOLI, M. ; STAMATAKIS, M. ; CARATZOULAS, S. ; VLACHOS, D. G. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 4319–4355.





# Annexe A

## A.1 Compléments du chapitre III

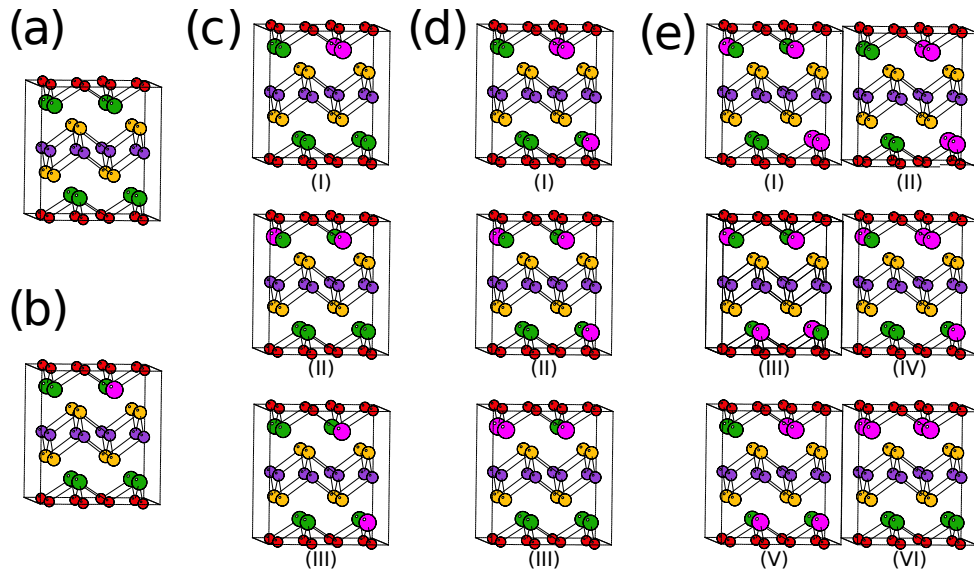


FIGURE A.1 – Aperçu de toutes les configurations de dopage non-équivalentes de  $\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x\text{CuOS}$  pour  $x=0$  (a) ; 0,125 (b) ; 0,25 (c) ; 0,375 (d) et 0,5 (e). Les configurations pour  $x=0,625$  ; 0,75 ; 0,875 et 1 sont les mêmes que respectivement (d), (c), (b), et (a) après interversions des atomes Bi et RE.

Systèmes purs				
	$m_e^* \langle 110 \rangle$	$m_e^* \langle 001 \rangle$	$m_h^* \langle 110 \rangle$	$m_h^* \langle 001 \rangle$
BiCuOS	0.38	1.48	0.38	2.44
LaCuOS	0.58	2.42	2.68	3.61
GdCuOS	0.66	2.75	1.54	2.75
YCuOS	0.68	7.15	1.31	5.92
LuCuOS	0.53	1.91	1.13	1.75
Dopage à La				
x=0,125	0.24	0.93	2.10	2.84
x=0,25	0.93	1.28	0.87	3.13
x=0,375	0.74	1.09	0.73	2.40
x=0,5	2.78	1.3	4.23	2.45
x=0,625				
x=0,75				
x=0,875				
Dopage à Gd				
x=0,125				
x=0,25				
x=0,375				
x=0,5	0.7	2.4	1.01	4.73
x=0,625	0.66	2.75	1.54	9.88
x=0,75				
x=0,875				
Dopage à Y				
x=0,125				
x=0,25				
x=0,375				
x=0,5				
x=0,625	0.68	7.15	1.31	5.92
x=0,75				
x=0,875				
Dopage à Lu				
x=0,125	0.28	0.70	0.40	1.62
x=0,25	0.28	0.67	0.65	1.58
x=0,375	0.52	1.13	1.01	8.84
x=0,5	0.37	1.19	0.66	0.92
x=0,625	1.94	0.54	1.13	1.75
x=0,75				
x=0,875				

TABLE A.1 – Masses effectives calculées pour la configuration la plus stable de chaque composition sélectionnée.

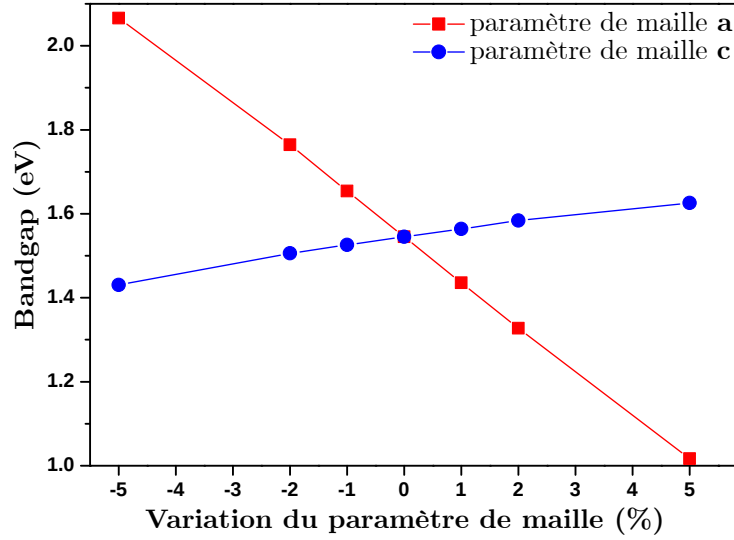


FIGURE A.2 – Influence des paramètres de maille sur le bandgap de BiAgOS.

## A.2 Compléments du chapitre IV

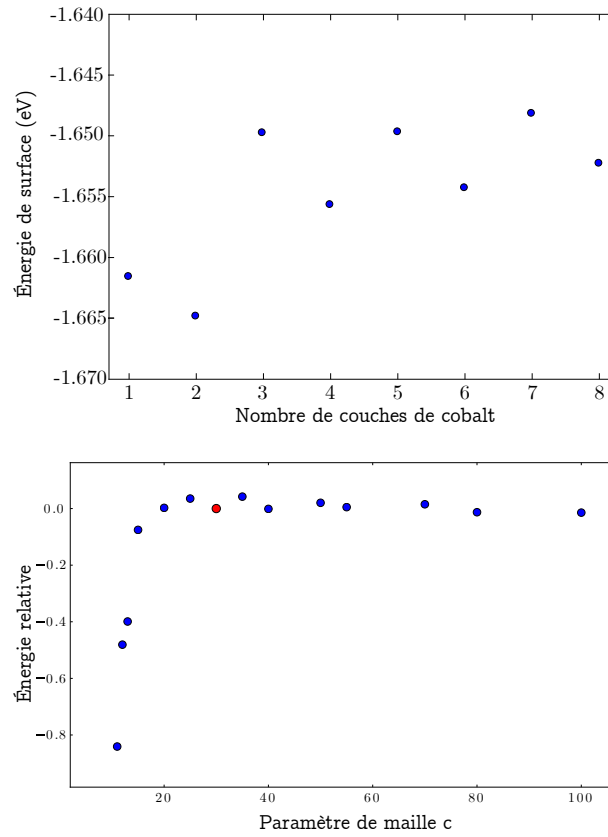


FIGURE A.3 – Convergence en nombre de couches atomiques du slab et en taille du vide.

L'énergie de surface est calculée par la formule suivante :

$$E_{surf}(n) = E_{tot} - n \cdot E_{bulk}(maille)$$

### A.2.1 Paramètres du bulk

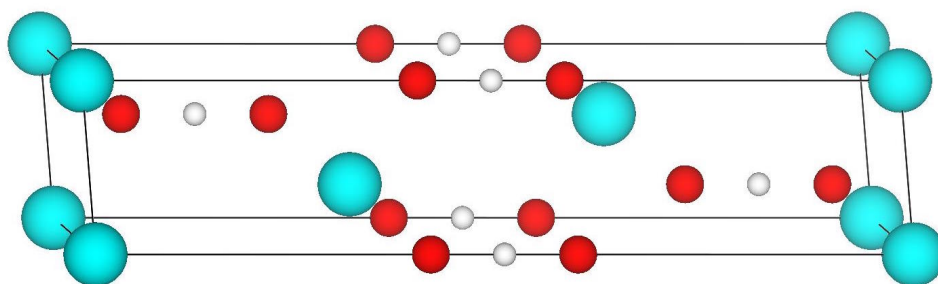


FIGURE A.4 – Maille élémentaire de  $\beta$ -CoOOH bulk.

	Expérimental	Calculé	Erreur
Paramètre de maille $a = b$	2,851	2,836	0,5%
Paramètre de maille $c$	13,150	12,984	1,2 %
Position de Wyckoff $z_O$	0,410	0,408	0,5%

TABLE A.2 – Comparaison entre les paramètres de bulk expérimentaux et calculés.

### A.2.2 Compléments de mécanisme d'oxydation de CoOOH

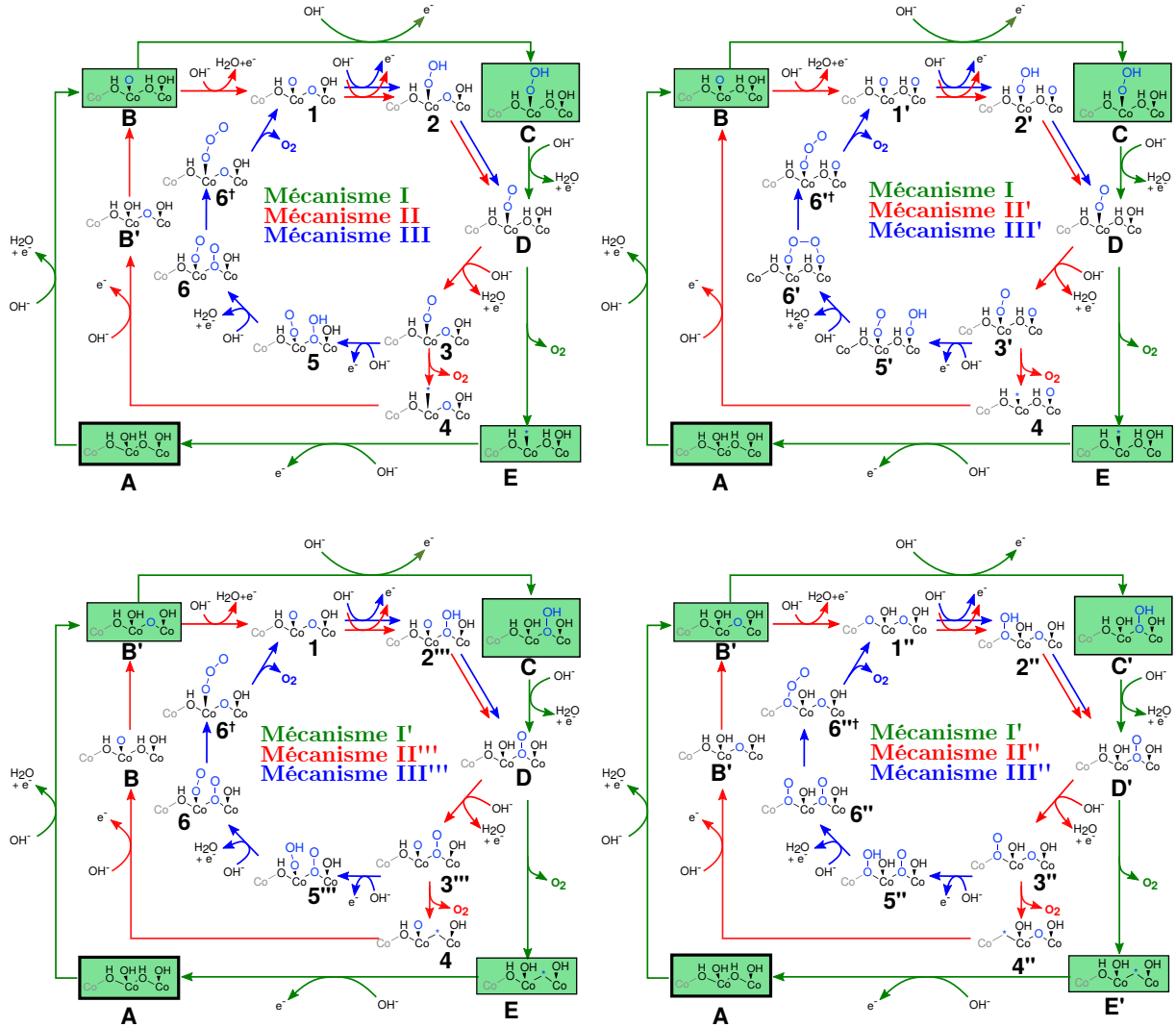


FIGURE A.5 – Schéma exhaustif des 10 mécanismes considérés dans l'étude.

### A.2.3 Influence du smearing

Dans un solide, la distinction entre états peuplés et états vacants n'existe rigoureusement qu'à 0 K. À température non nulle, les électrons suivent une distribution de Fermi-Dirac, qui rend la frontière entre états peuplés et vacants continue. Cet effet est souvent déjà inclus dans les calculs DFT en conditions aux limites périodiques pour une raison supplémentaire : La discontinuité du nombre d'occupation pose des problèmes de convergence, car une petite perturbation énergétique peut changer grandement l'occupation électronique. On parle de smearing de Fermi lorsque l'occupation électronique est modulée par une distribution de Fermi-Dirac, dont la largeur dépend de la température de l'effet appliqué. Dans cette étude, la largeur de cette distribution a été fixée à 26 meV,

qui est la valeur de l'énergie thermique  $k_B T$  à 298 K. La Figure A.6 présente l'influence du smearing sur les courbes de polarisation.

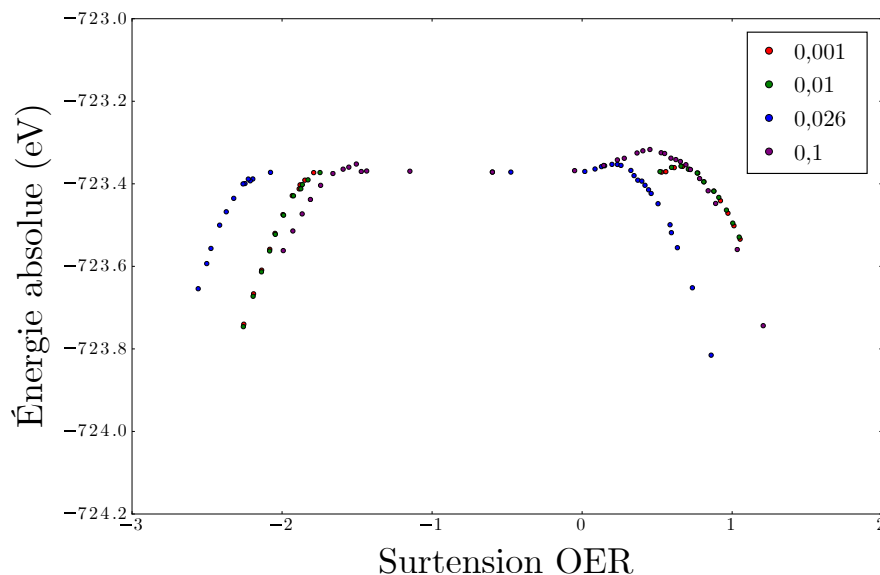


FIGURE A.6 – Courbes de polarisations obtenues pour un smearing de 0,001 ; 0,01 ; 0,026 et 0,1 eV.

#### A.2.4 Régression de la courbe de polarisation

La méthode utilisée pour l'interpolation des courbes de polarisations est la suivante :

- L'énergie et le potentiel d'abandon de la surface neutre sont notés.
- La régression parabolique est effectuée en écartant les points aberrants. Il s'agit de points correspondant à un état de spin différent, de points trop chargés positivement (pour lesquels la méthode de charge de surface perd sa validité), ainsi que des points proche de la charge nulle, pour lesquels l'effet de smearing entre en compte.
- La courbe de régression parabolique est tronquée par la constante  $E(U) = E_{neutre}$

Un exemple de courbe d'interpolation est présenté en figure A.7.

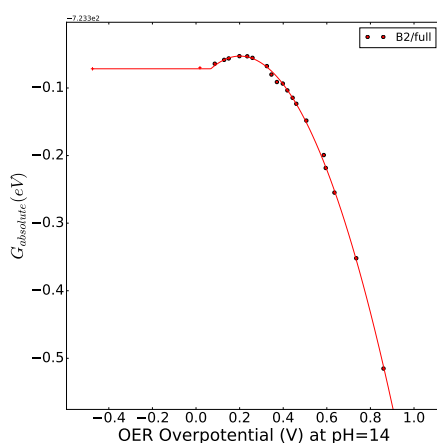


FIGURE A.7 – Courbe d’interpolation utilisée pour la détermination du terme de polarisation.

### A.2.5 Courbes de polarisation

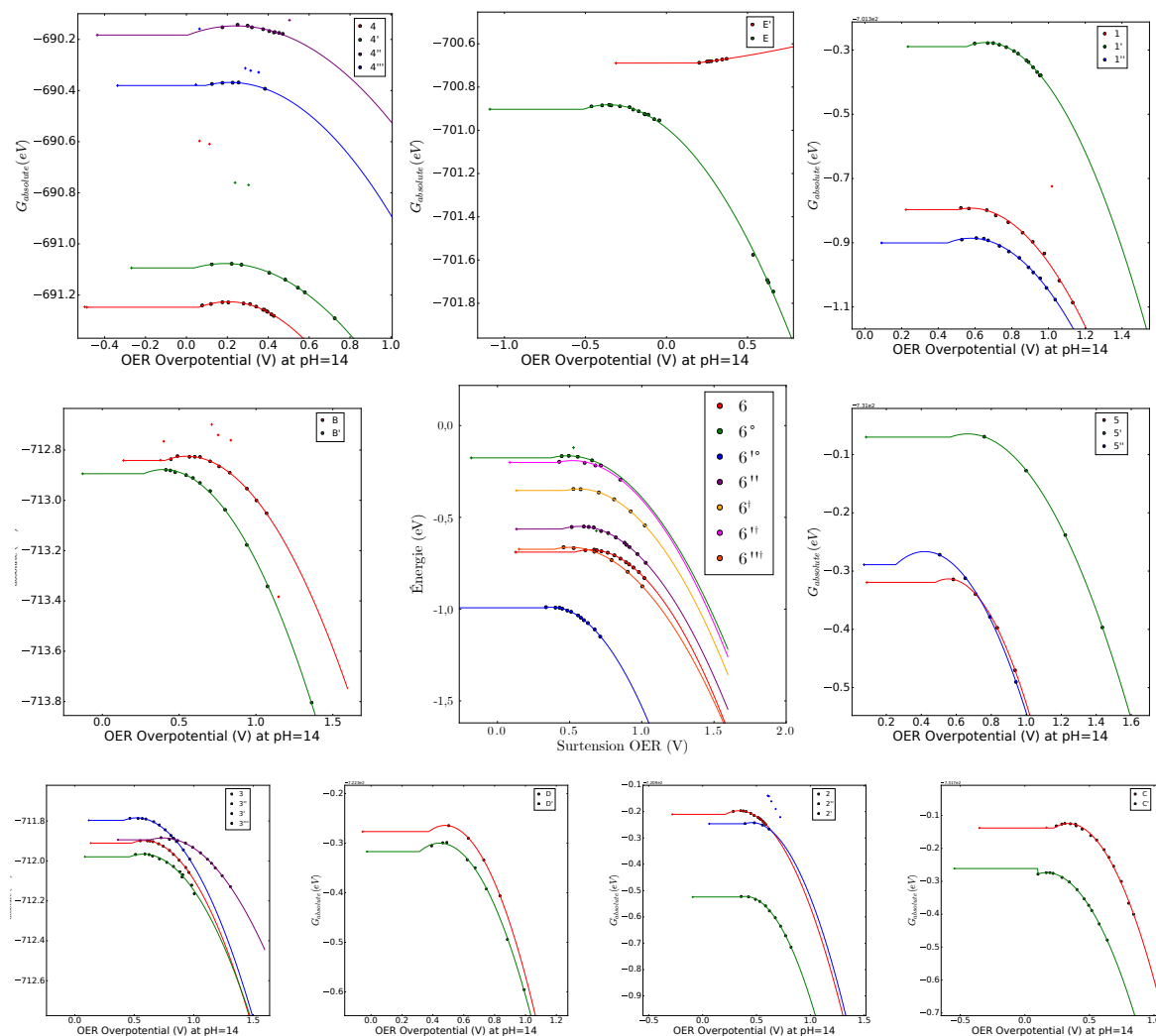


FIGURE A.8 – Courbes de polarisation pour les différents intermédiaires sélectionnés, regroupés par isomères de configuration



### A.2.6 Influence de la polarisation sur l'état de transition

La Figure A.9 présente l'influence de la polarisation sur l'état de transition.

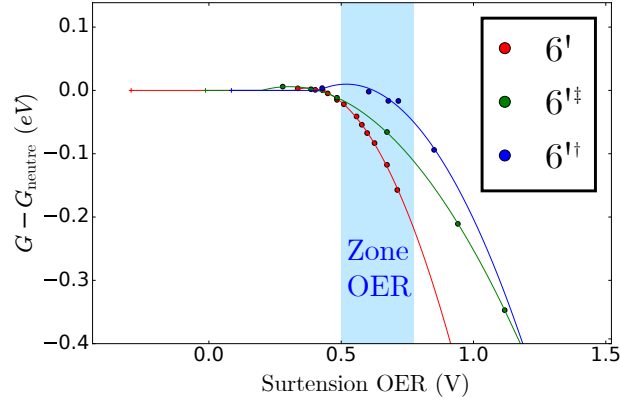


FIGURE A.9 – Courbe de polarisation correspondant à l'état de transition de l'étape  $6'^{\circ} \rightarrow 6'^{\dagger}$ .

On constate que comme pour les intermédiaire, cet effet est faible devant les énergies de réaction dans la gamme de surtension considérée.

Dans le cas des barrières étudiées par des scans, l'état de transition n'est pas isolé et il n'est pas possible de reproduire cet approche qui nécessite une convergence vers l'état de transition à chaque charge de surface considérée. Nous supposons que les barrières des étapes correspondantes resteront négligeables lorsqu'un potentiel oxydant est appliqué.

### A.2.7 Résultats exhaustifs finaux

Mécanisme	Surtension (V)	Étape associée	Barrière chimique (eV)	Étape associée
<b>I</b>	0,68	<b>A→B</b>	0	n.a.
<b>I'</b>	0,53	<b>A→B'</b>	0,47	<b>D'→E'</b>
<b>II</b>	0,55	<b>B→1</b>	0,06	<b>B'→B</b>
<b>II'</b>	0,60	<b>D→3'</b>	0	n.a.
<b>II''</b>	0,57	<b>1''→2''</b>	0,32	<b>3''→4''</b>
<b>II'''</b>	0,55	<b>D'→3'''</b>	0,13	<b>3'''→4'''</b>
<b>III</b>	0,55	<b>1→2</b>	0,26	<b>6→6°</b>
<b>III'</b>	0,59	<b>D→3'</b>	0,87	<b>6'°→6'†</b>
<b>III''</b>	0,51	<b>D'→3''</b>	2,32	<b>6''→6''†</b>
<b>III'''</b>	0,56	<b>D'→3'''</b>	0,26	<b>6→6°</b>

TABLE A.3 – Comparaison finale des différents mécanismes, avec inclusion de la polarisation et des états de transition.

### A.2.8 Estimation d'un critère énergétique pour redéfinir la sur-tension

Le but de cette section est de calculer la barrière cinétique d'une réaction électrochimique conduisant à une densité de courant de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ , dans le but de calculer le critère énergétique défini dans la section IV.5.4.

La densité de courant  $j$  est reliée au nombre d'électrons échangés par unité de surface et de temps, à savoir vitesse surfacique de réaction  $v_s$ , par la relation :

$$j = nFv_s \quad (\text{A.1})$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés dans le mécanisme (4 dans notre cas),  $F$  la constante de Faraday et  $v_s$  la vitesse surfacique de réaction.

Cette vitesse sera assimilée à la vitesse de l'étape électrochimique limitante. Pour cela, nous considérons qu'un électron est formé avec une constante de vitesse  $k$ , et écrivons :

$$v_s = k \cdot \frac{1}{N_a S_{\text{maille}}} \quad (\text{A.2})$$

où  $N_a$  est le nombre d'Avogadro et  $S_{\text{maille}}$  la surface de la maille considérée.

Enfin, la loi d'Eyring permet de relier, dans le cadre de la théorie de l'état de transition, la constante de vitesse  $k$  d'une étape à son enthalpie libre d'activation  $\Delta^\ddagger G$ , qui correspond à notre barrière cinétique :

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}} \quad (\text{A.3})$$

avec  $\kappa$  le coefficient de transmission (que nous supposons égal à 1),  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck,  $T$  la température et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Si nous considérons que la surface n'est pas parfaite et que seulement 1 % présentera une activité, la valeur de  $\Delta^\ddagger G$  correspondant à une densité de courant de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  est de 0,51 eV (pour une activité de 100 %, cette valeur monte à 0,63 eV).

## A.3 Compléments du chapitre V

Étape (dans la numérotation de [1])	Nb. d'électrons échangés	Enthalpie de réaction (kJ.mol <sup>-1</sup> )	E° associé (V vs. ERH)
39	2	46,02	0,238
40	0	-52,554	n.a.
41	2	75,09	0,389
42	4	51,69	0,134
44	0	97,9	n.a.
45	2	152,737	0,792
46	4	-154,06	-0,399
47	2	189,76	0,983
48	2	167,11	0,866
49	2	128,444	0,666
50	4	20,986	0,054
52	2	67,61	0,350
53	2	145,52	0,754
54	4	154,335	0,400
55	4	140,615	0,364

TABLE A.4 – Enthalpie de réaction et potentiel standard du couple rédox associé à différentes étapes d'oxydation du glycérol. La numérotation des étapes correspond à la convention de l'étude de Vasiliu *et. al.*<sup>1</sup>

## Références

- (1) VASILIU, M. ; JONES, A. J. ; GUYNN, K. ; DIXON, D. A. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20738–20754.

## Laburpena

Energia fosilen erabiltzeari uko egitea zaila zaio gaurko jendarteari, eta hidrogeno produkzioa fotokatalisiaren bidez ura eta eguzki-energiatik abiatuz kimikariek arakatu behar luketen alternatiba bat da. Irtenbide hori egingarria izateko bi arlo nagusitan ikerketa lana beharrezkoa da : eguzki-energiaren konbertitze emaitzak hobetzea erdieroale berriak garatuz, eta azaleko erreaktibitatea hobetzea ko-katalizatzaile eraginkorrak garatuz.

Lehenik, DFT *ab initio* kalkuluen bidez erdieroale familia berri bat estudiatu dugu. Erakutsi dugu material familia berdin batentzat, konposizioa aldatuz argi absortzioa kontrolatua izan daitekeela.

Bestalde, uraren oxidazio erreakzioa (OER) erdira ekarri dugu. Erreakzio hartarako oxihidroxidoak eta antzeko katalizatzaileak etorkizun handikoak dira, aldi berean eraginkorrak baitira eta lur azalean ugari diren elementuekin konposatuak baitira. Haatik, horien mekanismo katalitikoa gaizki ulertua da oraino. CoOOH konposatu eredua erabiliz, mekanismoaren analisisa sakona egin dugu, posible diren erreakzio bitarteko guztiak gogoan hartuz baita ere potentzial elektrokimikoa esplizituki modelisatuz. Gure lanak erreakzio-leku multiploak kontutan hartzeko beharra erakutsi du mekanismo horren finkatzeko.

Azkenik, biomasaren erabilera kontutan hartua izan da, horren balorizazioa eta hidrogeno produkzioa elkarretaratzeko helburuarekin. Glizerolaren kasua aztertua izan da.

## Résumé

Dans une société qui peine à renoncer à l'utilisation des énergies fossiles, la production d'hydrogène à partir d'eau par photocatalyse solaire est une alternative que les chimistes se doivent d'explorer. La mise en place de cette solution est conditionnée à la résolution de deux problèmes majeurs : augmenter l'efficacité de la conversion solaire par le développement de nouveaux semi-conducteurs, et améliorer la réactivité en surface par le développement de co-catalyseurs efficaces.

Dans un premier temps, nous avons contribué à l'étude d'une nouvelle famille de semi-conducteurs par des calculs *ab initio* DFT. Différentes propriétés clés ont été calculées et comparées aux valeurs expérimentales. Nous avons montré que pour une même famille de matériaux, l'absorption peut être contrôlée par modification de la composition.

Ensuite, nous nous sommes focalisés sur la réaction d'oxydation de l'eau (OER). Pour cette réaction les catalyseurs de type oxyhydroxydes et leurs dérivés sont très prometteurs car à la fois efficaces et contenant des éléments abondants sur Terre, mais la compréhension de son mécanisme reste limitée. Sur le composé modèle CoOOH, nous en avons réalisé une analyse approfondie par une étude exhaustive des intermédiaires ainsi que par modélisation explicite du potentiel électrochimique. Nos études ont montré la nécessité de prendre en compte plusieurs sites réactionnels dans la détermination des mécanismes d'oxydation de l'eau sur la surface de ces catalyseurs.

Enfin, une étude préliminaire de l'utilisation de la biomasse a été menée, dans le but de combiner valorisation de la biomasse et production d'hydrogène. Le cas de l'oxydation du glycérol est envisagé.

## Abstract

In a society struggling to waive the use of fossil fuels, hydrogen production from water by solar photocatalysis is a alternative chemists have to consider. Setting up of this solutions asks to tackle two major issues : increase solar energy conversion by developing new semiconductors, and enhance the surface reactivity by developing efficient cocatalysts.

First, DFT *ab initio* calculations were carried out on a new family of semiconductor materials. Different key properties were computed and compared to experimental values. We showed that for a same material family, absorption can be controlled by changing the composition.

Then, we focused on Oxygen Evolution Reaction (OER). For this reaction oxyhydroxides catalysts and their derivatives seem promising as both efficient and containing earth-abundant elements, but the understanding of its mechanism still remains unclear. On CoOOH model compound, we realised an extended analysis by a comprehensive study of intermediates and by explicit modelling of electrochemical potential. Our studies showed that taking into account several reactive sites is necessary to determine the OER mechanism on these catalysts' surface.

Last, a preliminary study of biomass use was carried, in order to combine its valorization along with hydrogen production. The case of glycerol photoreforming is considered.