



Université Claude Bernard



HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Date de la soutenance : **06 mars 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur HARB Moussab**

Titre de la thèse : « *Vers une conception rationnelle de nouveaux matériaux photocatalytiques potentiels pour la technologie de production d'hydrogène vert* »



Résumé

La recherche d'alternatives viables excluant la production de gaz à effet de serre constitue l'élément clé pour résoudre la crise énergétique et environnementale actuelle.¹⁻³ L'hydrogène est considéré comme une forme d'énergie propre et durable pour l'avenir.^{4,5} L'importance de l'hydrogène en tant que carburant découle du rendement élevé de l'énergie dégagée lors de l'oxydation, qui dépasse de loin celle de l'essence ou toute autre forme de combustible fossile.^{6,7}

À la suite de la découverte de l'évolution de H₂ par la décomposition photoélectrochimique de l'eau sur des électrodes de TiO₂ par Fujishima et Honda en 1972,⁸ la production de H₂ à partir de la décomposition de l'eau par photocatalyse en utilisant l'énergie solaire et des catalyseurs hétérogènes est considérée comme l'une des technologies les plus prometteuses. Elle s'inscrit dans le cadre d'un avenir énergétique propre sans sous-produits polluants, qui conduirait à un environnement durable à faible coût économique.⁹⁻¹¹ Malgré le fait que des photocatalyseurs actifs aient été précédemment signalés pour la production de O₂ ou de H₂ en présence de réactifs sacrificiels, le grand défi reste de trouver le matériau idéal capable de réaliser les deux réactions de production de O₂ et de H₂ simultanément.

Le développement de nouveaux matériaux photocatalytiques potentiels à base de semi-conducteurs utilisés pour la conversion de l'énergie solaire en hydrogène nécessite l'identification appropriée des différents composants qui seront assemblés dans le dispositif final. Ils comprennent l'absorption optique de la lumière solaire, la capacité de l'exciton photogénéré d'être dissocié en

porteurs de charge libres, leur migration vers la surface du matériau et leur capacité à être entraînés vers la solution pour permettre les réactions oxydo-réduction de l'eau. Ces phénomènes sont régis par les propriétés photophysiques et photochimiques du matériau photocatalyseur, telles que l'énergie de la bande interdite électronique, le coefficient d'absorption optique, la constante diélectrique, les masses effectives des porteurs de charge, l'énergie de liaison de l'exciton et les positions d'énergie de bord de bande de valence et de conduction par rapport aux potentiels redox de l'eau.

Au cours de mes travaux de recherche depuis 2009 dans le domaine de la production photocatalytique d'hydrogène solaire à partir des réactions d'oxydo-réduction de l'eau, j'ai développé une méthodologie avancée de calcul quantique assurant une prédiction remarquable des propriétés optoélectroniques et redox de l'eau des matériaux semi-conducteurs par rapport à l'expérience. Cette méthodologie est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et sur la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFT et DFPT). Dans mes nombreuses études théoriques publiées et combinées à des données expérimentales,¹²⁻³⁵ la méthodologie développée a pu prédire des résultats très précis.

Indépendamment de l'aspect méthodologique mis en avant, la spécificité de mon approche par rapport à la littérature réside dans la manière dont les problèmes ont été abordés et traités. En ce qui concerne la physico-chimie des matériaux, la plupart des travaux théoriques publiés se sont principalement concentrés sur l'analyse de la structure électronique des matériaux vierges (parfaits) pour expliquer leur tendance photocatalytique. Cependant, j'ai été l'un des premiers à démontrer que des défauts intrinsèques restant dans la plupart des matériaux photocatalytiques largement utilisés dans la communauté étaient à l'origine de leur mauvaise performance pour la production de H₂ ou de O₂.^{17,19,23,27,29} Considérant la physico-chimie de surface des matériaux, très peu de travaux théoriques publiés se sont concentrés sur l'analyse de la structure électronique de ces surfaces pour expliquer leur performance photocatalytique. Toutefois, j'ai été l'un des premiers à démontrer une influence remarquable des facettes exposées sur la performance des matériaux largement utilisés dans la communauté pour les réactions photocatalytiques de décomposition de l'eau en H₂ et O₂.³²⁻³⁵ Une nature anisotropie très importante des propriétés pertinentes pour les processus de conversion de l'énergie solaire en hydrogène en fonction du type de facette exposée a été révélée. Des informations pertinentes sur l'amélioration de la performance des matériaux ont été proposées.

Cinq chapitres principaux caractérisent mon mémoire d'HDR.

- Dans Chapitre I, je présente des informations détaillées sur mon parcours scientifique dans la recherche entre 2005 et 2022.
- Dans un deuxième temps, je résume les principaux résultats obtenus pendant ma thèse de doctorat à l'Université Lyon 1 entre 2005 et 2008, ainsi que mes travaux de recherche provenant des deux premiers postes postdoctoraux en France ; ceux-ci ont été réalisés à

l'institut IPREM-Pau entre 2008 et 2009 and à l'IFPEN-Solaize entre 2009 et 2011 (Chapitre II).

- Au cours de la troisième partie, je décris ma recherche développée depuis 2011 au Centre de Catalyse (KCC) à l'université KAUST en Arabie Saoudite, en termes de principaux résultats obtenus ainsi que mes activités d'encadrement et de collaboration. Je commence tout d'abord par mon travail dans le cadre de mon troisième poste postdoctoral de 2011 à 2014, puis je résume mon travail dans le cadre de mon poste d'ingénieur de recherche de 2014 à 2017, pour enfin terminer avec mon travail de recherche lors de mon poste de chercheur scientifique de 2017 à 2021 (Chapitre III).
- Dans une quatrième partie, je présente le futur projet de recherche sur lequel je souhaite me concentrer dans les dix prochaines années ainsi que les principaux objectifs et les tâches correspondantes à accomplir (Chapitre IV).
- Dans la dernière partie, je montre les dix publications fondamentales les plus pertinentes et non détaillées dans ce mémoire qui ont été obtenues au cours de mes dix dernières années de travail de recherche, dans le domaine de la production d'hydrogène par la photocatalyse en utilisant l'énergie solaire (Chapitre V).

MOTS-CLES

Modélisation quantique des matériaux (bulk et surfaces), théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT et DFPT), semiconducteurs, dopage anionique et cationique, thermodynamique, optoélectronique, redox de l'eau, ingénierie des facettes exposées, photocatalyse, conversion de l'énergie solaire en hydrogène.

REFERENCES

1. U. Gupta and C. Rao, *Nano Energy* **2017**, *41*, 49-65. *Hydrogen generation by water splitting using MoS₂ and other transition metal dichalcogenides.*
2. T. S. Teets and D. G. Nocera, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9268-9274. *Photocatalytic hydrogen production.*
3. V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett and S. C. Pillai, *Appl. Catal., B* **2019**, *244*, 1021-1064. *Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: a review of recent advances.*
4. H. Furukawa and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875-8883. *Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications.*
5. S. G. Chalk and J. F. Miller, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 73-80. *Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems.*
6. W. Peschka, *Springer Science & Business Media: Springer*, **2012**. *Liquid Hydrogen: Fuel of the Future.*
7. Y. Li and G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2289-2295. *Nanoscale advances in catalysis and energy applications.*
8. A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37-38. *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.*

9. S. Anantharaj, S. R. Ede, K. Sakthikumar, K. Karthick, S. Mishra and S. Kundu, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8069-8097. *Recent trends and perspectives in electrochemical water splitting with an emphasis on sulfide, selenide, and phosphide catalysts of Fe, Co, and Ni: a review.*
10. Y. Inoue, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 364-386. *Photocatalytic water splitting by RuO₂-loaded metal oxides and nitrides with d⁰- and d¹⁰-related electronic configurations.*
11. A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253-278. *Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting.*
12. **M. Harb**, P. Sautet and P. Raybaud, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19394-19404. *Origin of the enhanced visible-light absorption in N-doped bulk anatase TiO₂ from first-principles calculations.*
13. **M. Harb**, P. Sautet and P. Raybaud, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8892-8902. *Anionic or cationic S-doping in bulk anatase TiO₂: insights on optical absorption from first-principles calculations.*
14. **M. Harb***, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25229-25235. *New insights into the origin of visible-light photocatalytic activity in Se-modified anatase TiO₂ from screened coulomb hybrid DFT calculations.*
15. **M. Harb***, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12942-12948. *Screened coulomb hybrid DFT study on electronic structure and optical properties of anionic and cationic Te-doped anatase TiO₂.*
16. **M. Harb**, D. Masih, S. Ould-Chikh, P. Sautet, J.-M. Basset and K. Takanabe, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17477-17484. *Determination of the electronic structure and UV-vis absorption properties of (Na_{2-x}Cu_x)Ta₄O₁₁ from first-principle calculations.*
17. **M. Harb***, L. Cavallo and J.-M. Basset, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20784-20790. *Major difference in visible-light photocatalytic features between perfect and self-defective Ta₃N₅ materials: a screened coulomb hybrid DFT investigation.*
18. **M. Harb***, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4565-4572. *First-principles investigation of optoelectronic and redox properties of (Ta_{1-x}Nb_x)ON compounds for photocatalysis.*
19. S. Lardhi, L. Cavallo and **M. Harb***, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 18204-18211. *Determination of the intrinsic defect at the origin of poor H₂ evolution performance of monoclinic BiVO₄ photocatalyst using density functional theory.*
20. R. Irani, I. Y. Ahmet, J.-W. Jang, S. P. Berglund, P. Plate, C. Höhn, R. Böttger, S. W. Schmitt, C. Dubourdieu, S. Lardhi, L. Cavallo, **M. Harb**, P. Bogdanoff, R. van der Krol and F. F. Abdi, *Sol. RRL* **2019**, 1900290. *Nature of the nitrogen incorporation in BiVO₄ photoanodes through chemical and physical methods.*
21. **M. Harb***, D. Masih and K. Takanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18198-18204. *Screened coulomb hybrid DFT investigation of band gap and optical absorption predictions of CuVO₃, CuNbO₃ and Cu₅Ta₁₁O₃₀ materials.*
22. **M. Harb***, P. Sautet, E. Nurlaela, P. Raybaud, L. Cavallo, K. Domen, J.-M. Basset and K. Takanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20548-20560. *Tuning the properties of visible-light-responsive tantalum (oxy)nitride photocatalysts by non-stoichiometric compositions: a first-principles viewpoint.*
23. E. Nurlaela, S. Ould-Chikh, **M. Harb**, S. del Gobbo, M. Aouine, E. Puzenat, P. Sautet, K. Domen, J.-M. Basset and K. Takanabe, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4812-4825. *Critical role of the semiconductor-electrolyte interface in photocatalytic performance for water-splitting reactions using Ta₃N₅ particles.*
24. E. Nurlaela, **M. Harb**, S. del Gobbo, M. Vashishta and K. Takanabe, *J. Solid State Chem.* **2015**, *229*, 219-227. *Combined experimental and theoretical assessments of the lattice dynamics and optoelectronics of TaON and Ta₃N₅.*
25. **M. Harb*** and L. Cavallo, *ACS Omega* **2016**, *1*, 1041-1048. *Suitable fundamental properties of Ta_{0.75}V_{0.25}ON material for visible-light-driven photocatalysis: a DFT study.*
26. A. Ziani, **M. Harb**, D. Noureldine and K. Takanabe, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *3*, 096101. *UV-visible optoelectronic properties of α-SnWO₄: a comparative experimental and density functional theory-based study.*
27. D. Noureldine, S. Lardhi, A. Ziani, **M. Harb***, L. Cavallo and K. Takanabe, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 12032-12039. *Combined experimental-theoretical study of the optoelectronic properties of non-stoichiometric pyrochlore bismuth titanate.*
28. S. Lardhi, D. Noureldine, **M. Harb***, A. Ziani, L. Cavallo and K. Takanabe, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 134702. *Determination of electronic, dielectric and optical properties sillenite Bi₁₂TiO₂₀ and perovskite-like Bi₄Ti₃O₁₂ materials from hybrid first-principle calculations.*

29. J.-W. Jang, D. Friedrich, S. Müller, M. Lamers, H. Hempel, S. Lardhi, Z. Cao, **M. Harb**, L. Cavallo, R. Heller, R. Eichberger, R. van de Krol and F. F. Abdi, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1701536. *Enhancing charge carrier lifetime in metal oxide photoelectrodes through mild hydrogen treatment.*
30. **M. Harb*** and L. Cavallo, *ACS Omega* **2018**, *3*, 18117-18123. *Toward the design of new suitable materials for solar water splitting using density functional theory.*
31. M. Lamers, W. Li, M. Favaro, D. E. Starr, D. Friedrich, S. Lardhi, L. Cavallo, **M. Harb**, R. van de Krol, L. H. Wong and F. F. Abdi, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 8630-8638. *Enhanced carrier transport and bandgap reduction in sulfur-modified BiVO₄ photoanodes.*
32. **M. Harb***, G. Jeantelot and J.-M. Basset, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 28210-28218. *Insights into the most suitable TiO₂ surfaces for photocatalytic O₂ and H₂ oxygen evolution reactions from DFT calculations.*
33. **M. Harb***, L. Cavallo and J.-M. Basset, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 10295-10304. *Designing active Ta₃N₅ photocatalyst for H₂ and O₂ evolution reactions by specific exposed facets engineering: a first-principles study.*
34. S. Lardhi, L. Cavallo and **M. Harb***, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 5497-5503. *Significant impact of exposed facets on BiVO₄ material performance for photocatalytic water splitting reactions.*
35. L. M. Azofra, L. Cavallo, J.-M. Basset and **M. Harb***, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 8488-8496. *Need for rationally designed SnWO₄ photo(electro)catalysts to overcome the performance limitations for O₂ and H₂ evolution reactions.*