

Labex ARCANE

Appel à Projet Automne 2015 (AAP n°8) :

Financement post-doc

Photocathodes de production d'hydrogène par immobilisation de catalyseurs moléculaires sur des semi-conducteurs inorganiques

- **Porteur :** Vincent Artero (LCBM/SolHyCat)
- **Partenaire :** Pascal Mailley (LETI/LCMI)
- **Résumé du projet**

L'objectif de ce projet est la conception de photocathodes de production d'hydrogène par immobilisation de catalyseurs moléculaires sur des semi-conducteurs inorganiques absorbant dans le spectre visible. On considèrera à la fois des semi-conducteurs haut-rendement comme GaP et des semi-conducteurs bas coût comme le silicium permettant une ouverture vers les modules photovoltaïques multi-jonction commerciaux qui pourront conduire à l'élaboration de « feuilles artificielles ». Diverses méthodes de greffage seront évaluées pour optimiser taux de couverture et efficacité du transfert électronique. Une attention particulière sera portée aux conditions de préparation des surfaces de semi-conducteur ainsi qu'à leur protection contre la photo-corrosion via le dépôt par ALD de couches passivantes adéquates.

- **Adéquation aux critères de sélection**

-Expertise du porteur et du/des partenaire(s) /qualité du consortium

V. Artero apporte son expertise en production d'hydrogène avec la maîtrise de certaines plateformes électrocatalytiques et leur immobilisation sur électrode. L'expérience de P. Mailley en fonctionnalisation de surface de semi-conducteurs, particulièrement sensible aux conditions de préparation de surface, sera cruciale pour la réussite du projet. Un banc de test de photo-électrocatalyse est en place au LCBM.

-Adéquation avec les thématiques d'ARCANE

Ce projet s'inscrit parfaitement dans l'axe « Chimie Bio-inspirée » du Labex Arcane, plus spécifiquement dans le domaine de la photosynthèse artificielle, avec le développement de systèmes capables de convertir l'énergie solaire en une forme stockable et utilisable à la demande. En particulier, on s'intéresse ici à la fabrication de photo-électrodes pouvant être intégrées dans les dispositifs de photo-électrolyse.

-Qualité du projet (originalité, livrables envisagés, plan de travail ...)

L'originalité du projet réside dans la combinaison du meilleur de deux domaines : la stabilité et l'efficacité des semi-conducteurs inorganiques (Si, GaP...) pour la photo-génération de charge et la modularité des catalyseurs moléculaires de production d'hydrogène. Pour atteindre cet objectif, de nouvelles voies de préparation de surface (pour limiter les effets de photo-corrosion) et de fonctionnalisation de surface seront développées.

-Rôle structurant du projet au niveau de la chimie grenobloise (inter-laboratoires...)

Ce projet repose sur l'établissement d'une *nouvelle collaboration entre deux équipes du Labex*, parfaitement complémentaires du point de vue des compétences. L'expertise apportée par l'équipe

du LETI est essentielle pour mettre en œuvre la chimie de surface adéquate permettant de transposer sur semi-conducteurs inorganiques l'expertise du LCBM en greffage de catalyseurs moléculaires sur substrats carbonés.

Projet de Recherche

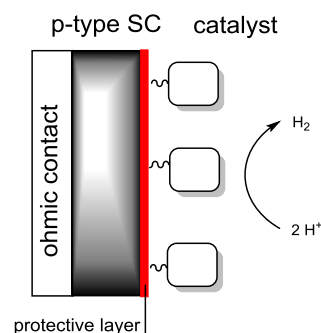
Contexte scientifique

La production d'hydrogène à partir d'eau et d'énergie solaire, deux ressources renouvelables, est une des voies les plus prometteuse pour le développement d'une économie post-pétrole durable. Si Fujishima et Honda ont montré dès 1972 que la photo-décomposition de l'eau était possible grâce à des semi-conducteurs,¹ les meilleurs rendements sous irradiation de lumière visible ne dépassent pas aujourd'hui 1% pour les systèmes sans multi-jonction.² Par ailleurs, la plupart des systèmes utilisent le platine comme catalyseur. Or le cours de ce métal ne cesse de croître et la production mondiale ne saura soutenir à long terme le développement d'une technologie de production d'hydrogène. Les développements actuels visent à trouver de nouvelles briques photosensibles ou catalytiques à base d'éléments abondants et à résoudre les problèmes liés au faible taux de conversion et à la stabilité réduite de ces systèmes.

Un dispositif photo-électrochimique (PEC) est de fait constitué de deux photo-électrodes (une photocathode pour la production d'hydrogène et une photo-anode pour l'oxydation de l'eau en oxygène) qui peuvent être développées indépendamment. Chaque photo-électrode comprend un motif photosensible qui transfère des charges vers un motif catalytique. Dans ce contexte, les approches moléculaires sont avantageuses du fait de la grande modularité des constructions possibles, permettant d'ajuster aux mieux les niveaux électroniques des différents composants. On leur oppose souvent une faible stabilité des molécules en conditions de photocatalyse mais le développement des cellules à colorants (DSSC) a montré que ces problèmes pouvaient être contrôlés grâce à l'immobilisation des molécules photosensibles sur oxydes métalliques nanostructurés.³ De la même manière, l'équipe du porteur de ce projet a montré que le greffage de catalyseurs moléculaires sur électrodes permettait d'accroître la stabilité en fonctionnement sur plusieurs ordres de grandeurs (plus de 100 000 cycles catalytiques) par rapport au comportement en solution.⁴⁻⁶ La construction de photocathodes de production d'hydrogène basées uniquement sur des motifs moléculaires (photosensibilisateur et catalyseur) se heurte néanmoins à des problèmes de performances dû pour l'essentiel à la difficulté de trouver un bon matériau transparent semi-conducteur de type p comme support d'électrode.³

Objectifs du projet et apport de la collaboration

Dans ce projet nous proposons de contourner ce problème en utilisant des matériaux semi-conducteurs inorganiques absorbant dans le spectre visible tels que le silicium, le phosphore de gallium ou d'indium par exemple. Des catalyseurs moléculaires de production d'hydrogène développés au LCBM et dont la chimie pour l'immobilisation sur nanotubes de carbone est bien maîtrisée, seront immobilisés à la surface

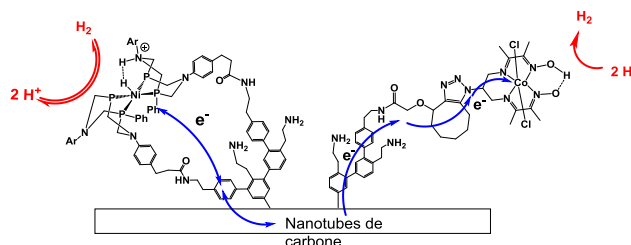


de ces photoélectrodes.^{4,6} L'étude des propriétés photo-électrocatalytiques des constructions obtenues sera réalisée au LCBM sur la plate-forme de test déjà en place.⁷⁻⁹ Les substrats semi-conducteurs sont disponibles commercialement mais nécessitent un traitement de surface adéquat avant d'être fonctionnalisés et doivent être protégés par le dépôt de couches spécifiques contre les phénomènes de photo-corrosion lorsqu'ils sont en contact avec des électrolytes aqueux. Ces technologies sont disponibles au LETI/LCMI ou sur la plate-forme technologique Amont (PTA) localisée sur le campus Minattec.

Etat de l'art

Des photocathodes à base de silicium et d'autres semi-conducteurs inorganiques et de platine comme catalyseur ont été décrites.^{10,11} Le dépôt de couches atomiques (ALD, Atomic Layer Deposition) de TiO_2 ou Al_2O_3 est en général utilisé pour limiter la photocorrosion.¹²⁻¹⁵ Cette protection peut aussi être combinée avec une fonctionnalisation organique préalable.¹⁶

Il y a très peu d'études qui combinent l'utilisation de ces semi-conducteurs inorganiques et des catalyseurs moléculaires qui pourtant permettent de travailler dans des conditions de pH plus douces et donc moins corrosives pour le matériau de photo-électrode.¹⁷ On citera des études assez anciennes utilisant des ferrocénophanes¹⁸ et, plus récemment, une étude utilisant une cobaloxime greffée sur un substrat de GaP via l'encapsulation dans une couche de polyvinylpyridine.^{19,20} Le LCBM possède une expertise concernant le greffage de complexes diimine-dioxime de cobalt⁴ et de complexes bis-diphosphine de nickel^{6,21-23} sur nanotubes de carbone via l'établissement d'un lien amide, éventuellement couplé à une chimie click de type AAC.



Dans les exemples ci-dessus, l'électrogreffage de sels de diazonium a permis de déposer un primaire d'accrochage possédant des fonctions amine.²¹⁻²³ Le LETI/LCMI possède une grande expertise pour d'autres procédés de modification de surface (silanisation et hydrosilylation) applicables aux semi-conducteurs inorganiques (Si, InP, GaP...).^{24,25} Par ailleurs, les fonctions carboxylates et phosphonates forment des esters mixtes organique/inorganique qui constituent des ancrages stables sur les surfaces d'oxydes métalliques (TiO_2 , NiO , Al_2O_3) qui seront déposés par ALD comme couches protectrices contre la photo-corrosion des semi-conducteurs.²⁶ D'autres procédés de photogreffage ou d'électrogreffage, générant des ancrages stables sur les oxydes métalliques ou sur semi-conducteurs en conditions acide ont été récemment décrits.²⁷⁻³³

Description du projet

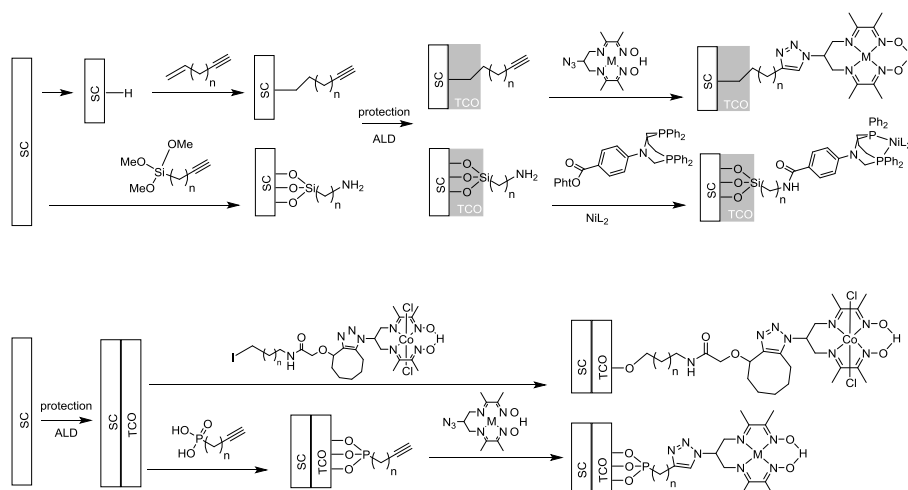
Au cours du projet, nous avons choisi de nous focaliser d'une part sur des semi-conducteurs hautes performances comme GaP ou InP qui fournissent un photo-potentiel important (de l'ordre de 0.5 V)

et permettent donc de contribuer de manière significative aux 1,23 V nécessaires à la décomposition de l'eau dans une cellule PEC. En parallèle, nous travaillerons également sur des substrats silicium bas coût qui, s'ils ne fournissent qu'un photo-potentiel modeste (quelques centaines de millivolt), peuvent être facilement intégrés dans des dispositifs multi-jonctions, tels que ceux utilisés par Nocera pour sa feuille artificielle qui génèrent un photo-potentiel de plus d'1,5 V.³⁴

La protection des semi-conducteurs inorganiques sera réalisée par dépôt par ALD de couches d'oxydes métalliques de TiO₂, d'Al₂O₃ ou de NiO au sein de la Plateforme Technologique Amont (Minatec) auprès de laquelle le projet a déjà été validé. Une étude récente a montré que le dépôt préalable d'une couche de silane permet de renforcer l'effet protecteur du dépôt ALD de TiO₂.¹⁶ Par ailleurs, il est connu que le dépôt ALD peut avoir lieu après la fonctionnalisation organique, la couche d'oxyde métallique remplissant les vides de la couche fonctionnelle tout en laissant la partie supérieure des molécules greffées disponibles pour une réactivité ultérieure.^{35,36} Cela a l'avantage de stabiliser le greffage du primaire de fonctionnalisation mais la couche de protection, moins compacte, pourrait alors être moins efficace.

Deux familles de catalyseurs de production d'hydrogène, illustrées dans la figure ci-dessus, seront ciblées. Elles sont toutes les deux maîtrisées au LCBM. Il s'agit de complexes diimine-dioxime de cobalt d'une part^{4,37} et de complexes de nickel bis-diphosphine d'autre part.^{6,38,39} Ces complexes seront modifiés par les fonctions d'ancrages adéquates afin de les immobiliser sur les substrats de photo-électrode.

L'essentiel du projet consistera à déterminer la combinaison idéale entre substrat, mode de fonctionnalisation et mode de protection contre la photo-corrosion. L'ordre des différentes étapes de fonctionnalisation et de protection sera aussi à optimiser. La figure ci-dessous illustre quelques voies de fonctionnalisation qui seront explorées en priorité. Dans le groupe du dessus, un primaire d'accroche avec des fonctions alcynes vrai ou amine sera d'abord déposé soit par hydrosilylation,⁴⁰⁻⁴² soit par silanisation⁴³⁻⁴⁵ du substrat. Un procédé de silanisation micro-onde, évitant une étape thermique, a été développé au LETI/LCMI récemment. Après dépôt d'une couche protectrice d'oxyde métallique par ALD, l'immobilisation du catalyseur sur le substrat est effectuée dans une étape de post-fonctionnalisation par une réaction de chimie click CuAAC ou via la formation d'un lien amide.^{4,6} Dans le groupe du dessous, le dépôt



de la couche protectrice est effectué en premier et le catalyseur est alors immobilisé sur cette couche via un greffage de type phosphonate²⁶ ou par réaction de type Williamson.³¹

Une première étape consistera à valider un choix optimal en greffant des motifs ferrocène à la surface du semi-conducteur. Cette sonde redox, facilement accessible au niveau synthétique avec un grand nombre de fonctions d'accroche, est facile à caractériser par électrochimie ou par spectroscopie XPS. Au cours de cette étude, il sera possible d'optimiser pour chaque semi-conducteur la méthodologie de protection et de greffage afin d'obtenir le taux de greffage idéal. Celui-ci sera quantifié par électrochimie et spectroscopie XPS.

Dans un second temps, les catalyseurs seront préparés avec les fonctions de greffage adéquates. Ils seront immobilisés sur les substrats en utilisant les protocoles précédemment optimisés. Le taux de greffage sera à nouveau contrôlé et les performances photo-électrocatalytiques des électrodes résultantes seront déterminées grâce au banc de test à disposition au LCBM. Le spectre d'action des photo-électrodes sera déterminé grâce au banc de rendement quantique disponible au LCBM. L'efficacité de conversion de l'énergie du spectre solaire en hydrogène sera déterminée.

La mise au point de photo-électrodes à base de silicium permettra alors de transposer rapidement notre savoir-faire à des cellules multi-jonctions composites commerciales renfermant plusieurs jonctions p/n à base de silicium ou une couche extérieure à base de silicium. De telles cellules générant un photo-potential suffisant pour la décomposition de l'eau, elles seront testées en tant que modules photo-électrochimique indépendants en déposant sur l'autre face du module un catalyseur d'oxydation de l'eau robuste et efficace comme l'oxyde de cobalt décrit par Nocera.

Calendrier prévisionnel

Année 1 :

Préparation des sondes redox avec fonction d'accroche. Préparation de surface et fonctionnalisation de semi-conducteurs haute performance (GaP, InP...). Mise en œuvre de dépôts ALD.

Screening et choix de la meilleure combinaison pour la fonctionnalisation et la protection. Caractérisations électrochimiques (détermination des concentrations de surface, spectroscopie d'impédance).

Préparation de catalyseurs avec fonction d'accroche, immobilisation sur SC et première mesures photo-électrochimiques;

Année 2 :

Finalisation des études PEC : screening des diverses conditions de pH ; spectre d'action (mesure de l'activité à diverses longueurs d'onde), quantification de la performance Solar-to-Hydrogen sur le spectre solaire.

Etude similaire à celle de l'année 1 mais sur des substrats silicium. Transposition à des modules photovoltaïques multijonction et caractérisation fonctionnelle. Test en feuille artificielle autonome.

Bibliographie

- (1) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37-38.
- (2) Ager III, J. W.; Shaner, M.; Walczak, K.; Sharp, I. D.; Ardo, S. *Energy Environ. Sci.* **2015**, DOI: 10.1039/C5EE00457H.
- (3) Odobel, F.; Pellegrin, Y. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 2551-2564.
- (4) Andreiadis, E. S.; Jacques, P.-A.; Tran, P. D.; Leyris, A.; Chavarot-Kerlidou, M.; Jusselme, B.; Matheron, M.; Pécaut, J.; Palacin, S.; Fontecave, M.; Artero, V. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 48-53.
- (5) Tran, P. D.; Le Goff, A.; Heidkamp, J.; Jusselme, B.; Guillet, N.; Palacin, S.; Dau, H.; Fontecave, M.; Artero, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1371-1374.
- (6) Le Goff, A.; Artero, V.; Jusselme, B.; Tran, P. D.; Guillet, N.; Metaye, R.; Fihri, A.; Palacin, S.; Fontecave, M. *Science* **2009**, *326*, 1384-1387.
- (7) Massin, J.; Bräutigam, M.; Kaeffer, N.; Queyriaux, N.; Field, M. J.; Schacher, F. H.; Popp, J.; Chavarot-Kerlidou, M.; Dietzek, B.; Artero, V. *Interface Focus* **2015**, *5*, 20140083.
- (8) Hamd, W.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fize, J.; Muller, G.; Leyris, A.; Matheron, M.; Courtin, E.; Fontecave, M.; Sanchez, C.; Artero, V.; Laberty-Robert, C. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8217-8225.
- (9) Bourgeteau, T.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Brisse, R.; Laberty-Robert, C.; Campidelli, S.; de Bettignies, R.; Artero, V.; Palacin, S.; Jusselme, B. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2706-2713.
- (10) Boettcher, S. W.; Warren, E. L.; Putnam, M. C.; Santori, E. A.; Turner-Evans, D.; Kelzenberg, M. D.; Walter, M. G.; McKone, J. R.; Brunschwig, B. S.; Atwater, H. A.; Lewis, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1216-1219.
- (11) Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446-6473.
- (12) Campet, G.; Puprichitkun, C.; Sun, Z. W. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *269*, 435-445.
- (13) Paracchino, A.; Laporte, V.; Sivula, K.; Gratzel, M.; Thimsen, E. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 456-461.
- (14) Seger, B.; Pedersen, T.; Laursen, A. B.; Vesborg, P. C. K.; Hansen, O.; Chorkendorff, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1057-1064.
- (15) Lee, M. H.; Takei, K.; Zhang, J.; Kapadia, R.; Zheng, M.; Chen, Y.-Z.; Nah, J.; Matthews, T. S.; Chueh, Y.-L.; Ager, J. W.; Javey, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10760-10764.
- (16) Seo, J.; Kim, H. J.; Pekarek, R. T.; Rose, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**.
- (17) Queyriaux, N.; Kaeffer, N.; Morozan, A.; Chavarot-Kerlidou, M.; Artero, V. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*.
- (18) Muellerwesterhoff, U. T.; Nazzari, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5381-5382.
- (19) Krawicz, A.; Yang, J.; Anzenberg, E.; Yano, J.; Sharp, I. D.; Moore, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11861-11868.
- (20) Cedenio, D.; Krawicz, A.; Moore, G. F. *Interface Focus* **2015**, *5*, 20140085.
- (21) Artero, V.; Fontecave, M.; Palacin, S.; Le Goff, A.; Jusselme, B. *European patent application EP-08 290 988.8; PCT 007333 (20/10/2009)* **21/10/2008**.
- (22) Le Goff, A.; Artero, V.; Metayé, R.; Moggia, F.; Jusselme, B.; Razavet, M.; Tran, P. D.; Palacin, S.; Fontecave, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 10719-10724.
- (23) Le Goff, A.; Moggia, F.; Debou, N.; Jegou, P.; Artero, V.; Fontecave, M.; Jusselme, B.; Palacin, S. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *641*, 57-63.
- (24) Joo, N.; Renaudineau, S.; Delapierre, G.; Bidan, G.; Chamoiseau, L.-M.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P.; Proust, A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5043-5051.
- (25) Huang, K.; Duclairoir, F.; Pro, T.; Buckley, J.; Marchand, G.; Martinez, E.; Marchon, J.-C.; De Salvo, B.; Delapierre, G.; Vinet, F. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 963-971.

- (26) Pujari, S. P.; Scheres, L.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6322-6356.
- (27) Ruther, R. E.; Cui, Q.; Hamers, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5751-5761.
- (28) Wang, X.; Landis, E. C.; Franking, R.; Hamers, R. J. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1205-1215.
- (29) Franking, R. A.; Landis, E. C.; Hamers, R. J. *Langmuir* **2009**, *25*, 10676-10684.
- (30) English, C. R.; Bishop, L. M.; Chen, J.; Hamers, R. J. *Langmuir* **2012**, *28*, 6866-6876.
- (31) Chen, J.; Franking, R.; Ruther, R. E.; Tan, Y.; He, X.; Hogendoorn, S. R.; Hamers, R. J. *Langmuir* **2011**, *27*, 6879-6889.
- (32) Sheridan, M. V.; Lam, K.; Geiger, W. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12897-12900.
- (33) Höhle, I. M. D.; Kehrle, J.; Helbich, T.; Yang, Z.; Veinot, J. G. C.; Rieger, B. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4212-4216.
- (34) Nocera, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 767-776.
- (35) Hanson, K.; Losego, M. D.; Kalanyan, B.; Parsons, G. N.; Meyer, T. J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4802-4809.
- (36) Hanson, K.; Losego, M. D.; Kalanyan, B.; Ashford, D. L.; Parsons, G. N.; Meyer, T. J. *Chem. Mater.* **2012**, *25*, 3-5.
- (37) Jacques, P.-A.; Artero, V.; Pécaut, J.; Fontecave, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 20627-20632.
- (38) DuBois, D. L. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3935-3960.
- (39) Wilson, A. D.; Newell, R. H.; McNevin, M. J.; Muckerman, J. T.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 358-366.
- (40) Aiello, V.; Joo, N.; Buckley, J.; Nonglaton, G.; Duclairoir, F.; Dubois, L.; Marchon, J. C.; Gély, M.; Chevalier, N.; De Salvo, B. *Surf. Sci.* **2013**, *612*, 57-62.
- (41) Suspène, C.; Barattin, R.; Celle, C.; Carella, A.; Simonato, J.-P. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3924-3931.
- (42) Duclairoir, F.; al, e. *Int. J. Nanotechnol.* **2010**, *7*, 719-737.
- (43) Grinenval, E.; Nonglaton, G.; Vinet, F. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *289*, 571-580.
- (44) Dendane, N.; Hoang, A.; Renaudet, O.; Vinet, F.; Dumy, P.; Defrancq, E. *Lab Chip* **2008**, *8*, 2161-2163.
- (45) Dendane, N.; Hoang, A.; Defrancq, E.; Vinet, F.; Dumy, P. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 2540-2543.

Références bibliographiques du porteur et du/des partenaire(s) sur le sujet strictement (2009-2015, période maximale de référence)

*Les articles remerciant le labex sont indiqués avec ****

V. Artero

1. "From Hydrogenases to Noble-Metal Free Catalytic Nanomaterials for H₂ Production and Uptake" A. Le Goff, V. Artero,* B. Jousselme, P. Dinh Tran, N. Guillet, R. Métayé, A. Fihri, S. Palacin,* M. Fontecave, *Science*, **2009**, 326, 1384-1387. *Article commenté par M. Hamburger et T. A. Moore*, *Science*, 2009, 326, 1355-56.
2. "Cobalt and Nickel Diimine-Dioxime Complexes as Molecular Electro-Catalysts for Hydrogen Evolution with Low Overvoltages " P.-A.Jacques, V. Artero,* J. Pécaut, M. Fontecave, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2009**, 106, 20627-32.
3. "Facile and tunable functionalization of carbon nanotube electrodes with ferrocene by covalent coupling and π -stacking interactions: application to glucose biosensing "A. Le Goff, F. Moggia, N. Debou, P. Jegou, V. Artero, M. Fontecave, B Jousselme,* S. Palacin, *J. Electroanal. Chem.*,**2010**, 641, 57-63.
4. "Immobilization of FeFe hydrogenase mimics onto carbon and gold electrodes by controlled aryldiazonium salt reduction: an electrochemical, XPS and ATR-IR study "A. Le Goff, V. Artero,* R. Metayé, F. Moggia, B Jousselme, M. Razavet, P. Dinh Tran, S. Palacin,* M. Fontecave, *Int J. Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 10719-10724.
5. "Bioinspired catalysis at the crossroads between biology and chemistry: A remarkable example of an electrocatalytic material mimicking hydrogenases." M. Fontecave,* V. Artero, *Comptes Rendus Chimie*, **2011**, 14, 362-371.
6. "Water electrolysis and photoelectrolysis on electrodes engineered using biological and bio-inspired molecular systems." P. Dinh Tran, V. Artero,* M. Fontecave,* *Energy Environ. Sci* **2010**, 3, 727 – 747.
7. "H₂ evolution and molecular electrocatalysts: Determination of overpotentials and effect of homoconjugation." V. Fourmond, P.-A. Jacques, M. Fontecave, V. Artero,* *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10338–10347.
8. "Noncovalent modification of carbon nanotubes with pyrene-functionalized nickel complexes: Carbon monoxide tolerant catalysts for hydrogen evolution and uptake." P. D. Tran, A. Le Goff, J. Heidkamp, B. Jousselme,* N. Guillet, S. Palacin, H. Dau, M. Fontecave, Vincent Artero* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1371-74.
9. "Splitting water with cobalt" V. Artero,* M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 7238-7266.
10. "Artificial photosynthesis: from molecular catalysts for light-driven water splitting to photoelectrochemical cells" E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou,* M. Fontecave,* V. Artero, *Photochemistry and Photobiology*, **2011**, 87, 946-64
11. "Light-Driven Bioinspired Water Splitting: Recent Developments in Photoelectrode Materials" Vincent Artero, Marc Fontecave*, *Comptes Rendus Chimie*, **2011**, 14, 799-810.

12. “Stable Cobalt Diimine-Dioxime Catalysts for a Sustained Light-Driven H₂ Production“ P. Zhang, P.-A. Jacques, M. Chavarot-Kerlidou,* M. Wang,* L. Sun, M. Fontecave, V. Artero, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 2115-20 .
13. “A Janus cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water“ S. Cobo, J. Heidkamp, P.-A. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jusselme, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave and V. Artero,* *Nature Materials*, **2012**, 11, 802-7.
14. “Molecular Engineering of a Cobalt-based Electrocatalytic Nano-Material for H₂ Evolution under Fully Aqueous Conditions“ E. Andreiadis, P.-A. Jacques, P. D. Tran, A. Leyris, M. Chavarot-Kerlidou, B. Jusselme, M. Matheron, J. Pécaut, S. Palacin, M. Fontecave, V. Artero*, *Nature Chemistry*, **2013**, 5, 48-53.***
15. “A H₂-evolving photocathode based on direct sensitization of MoS₃ with an organic photovoltaic cell“ T. Bourgeteau, D. Tondelier, B. Geffroy, R. Brisse, C. Laberty-Robert, S. Campidelli, R. de Bettignies, V. Artero, S. Palacin, B. Jusselme*, *Energy Environ Sci*, **2013**, 6, 2706-13.***
16. “A Computational Study of the Mechanism of Hydrogen Evolution by Cobalt(Diimine-Dioxime) Catalysts“ A. Bhattacharjee, E. S. Andréiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, M. J. Field*, V. Artero*, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 15166 – 15174.***
17. “Toward the Rational Benchmarking of Homogeneous H₂-Evolving Catalysts“ V. Artero,* J.-M. Saveant, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 3808-14. ***
18. “ A Noble Metal-Free Proton-Exchange Membrane Fuel Cell based on Bio-inspired Molecular Catalysts“ P. D. Tran, A. Morozan, S. Archambault, J. Heidkamp, P. Chenevier, H. Dau, M. Fontecave, A. Martinet,* B. Jusselme,* V. Artero*, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 2050–2053. ***
19. “A simple method for preparation of bio-inspired nickel bisdiphosphine hydrogen-evolving catalysts“ R. T. Jane, P. D. Tran, E. S. Andreiadis, J. Pécaut, V. Artero*, *Comptes-Rendus Chimie*, **2015**, 18, 752–757. ***
20. “Hydrogen Evolution Catalyzed by Cobalt Diimine-Dioxime Complexes“ N. Kaeffer, M. Chavarot-Kerlidou, V. Artero*, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 1286–1295. ***
21. “Oxygen Tolerance of a Molecular Engineered Cathode for Hydrogen Evolution Based on a Cobalt Diimine–Dioxime Catalyst“ N. Kaeffer, A. Morozan, V. Artero*, *J Phys. Chem. B*, **2015**, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03136. ***
22. “Molecular cathode and photocathode materials for hydrogen evolution in photoelectrochemical devices” N. Queyriaux, N. Kaeffer, A. Morozan, M. Chavarot-Kerlidou, V. Artero,* *J. Photochem. Photobiol. C., Photochemistry Reviews*, **2015**, DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.001. ***
23. “ Enhancing the performances of P3HT:PCBM – MoS₃ based H₂-evolving photocathodes with interfacial layers” T. Bourgeteau, D. Tondelier, B. Geffroy, R. Brisse, R. Cornut, V Artero, B Jusselme, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 16395–16403. ***

P. Mailley

18. “Stable Non Covalent Functionalisation of Multi-walled Carbon Nanotubes by Pyrene-Polyethylene Glycol through π -Stacking” J. Liu, O. Bibari, J. Dijon, E. Rouvière, P. Mailley, F. Sauter-Starace, P. Caillat, F. Vinet, G. Marchand, *New J. Chem.* **2009**, 5, 1017-1024

19. "Contactless electrofunctionalization of a single pore" A. Bouchet, E. Descamps, P. Mailley, T. Livache, F. Chatelain, V. Haguët, *Small*, **2009**, 5, 2297-2303.
20. "Local bio-sensitization of polycrystalline boron doped diamond surfaces with biotin using electrospraying" C. Agnès, M. Bonnauron, J.-C. Arnault, P. Mailley, F. Omnès, P. Bergonzo, M. Nesladek, *Sens. Lett.*, **2009**, 7, 872-879
21. "Electrografting of ruthenium trisbipyridine complex at boron doped diamond surface: XPS Analysis, microscopies and electrochemical characterizations" C. Agnès, J.-C. Arnault, B. Jousset, M. Billon, F. Omnès, P. Mailley, G. Bidan, *PCCP*, **2009**, 11, 11647-11654.
22. "Polypyrrole-ODN nanotemplates for the localised immobilisation of carbon nanotubes" E. Descamps, K. Nguyen, A. Filoramo, L. Goux-Capes, M. Goffman, P. Mailley, T. Livache, *Chem. Phys. Chem.*, **2010**, 11, 3541-3546.
23. "Polarization-Induced Local Pore-Wall Functionalization for Biosensing: From Micropore to Nanopore" J. Liu, C. Hebert, P. Pham, F. Sauter-Starace, V. Haguët, L. Leroy, A. Roget, E. Descamps, A. Bouchet, A. Buhot, P. Mailley*, T. Livache, *Anal. Chem.*, **2012**, 84, 3254-3261.
24. "Hierarchical titania nanostructures prepared with focused ion beam-assisted anodisation of titanium in an aqueous electrolyte" P.K. Yadav, P. Lemoine, G. Dale, J.W. J. Hamilton, P. S. M. Dunlop, J. A. Byrne, P. Mailley, C. Boxall, *App. Phys. A*, **2015**, 119, 107-113.
25. "New one step functionalization of polycrystalline diamond films using amine derivatives" C. Agnès, S. Ruffinatto, E. Delbarre, A. Roget, J.-C. Arnault, F. Omnès, P. Mailley, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 16 (2010) 01200, E-MRS Strasbourg juin 2010.
26. "Functionalization of sp³ hybridized carbon, silicon, and/or germanium surfaces" C. Agnès, P. Mailley, F. Omnès, S. Ruffinatto, brevet WO201101123, **2011**
27. "Process for functionalizing the wall of a hole" J. Liu, P. Mailley, V. Haguët, P. Pham. Brevet WO2012164485, **2012**

Nombre de doctorants et post-doctorants encadrés par le porteur et le/les partenaire(s) mentionnés en précisant les dates de fin de contrat et la thématique de chacun.

Au démarrage du projet VA encadrera 2 thèses CEA (catalyseurs de production d'hydrogène avec ligand redox actif – Oct 14-Sept 17/ intégration de catalyseurs biomimétiques en pile à combustible – Oct 15- sept 18), 1 post-doc (production de systèmes photocatalytiques moléculaires de production d'hydrogène immobilisés Oct 15-Sept 17) et 1 thèse Arcane en co-direction (S. Gentil, intégration de catalyseurs biomimétiques en biopiles à combustible Oct 14-Sept 17). Il est également impliqué dans le co-encadrement d'une autre thèse Arcane (D. Brazzolotto, catalyseurs biomimétiques du site actif des hydrogénases NiFe Nov 13-Oct15). Son équipe comporte également trois chercheurs non statutaires sous régime CDDU européen (projet ERC- fin en Nov. 17).

Au démarrage du projet, PM encadrera 1 thèse CEA (batteries Li-ion Nov 2013-Nov 2016) et 1 thèse CIFRE (Batteries ZEBRA, Janv 2013- Janv 2016. Il sera également co-encadrant de 2 autres thèses CEA (biocapteurs, Oct 2014-Oct 2016, directeur de Thèse G. Malliaras). PM est responsable du laboratoire LCMI (chimie des matériaux et des interfaces) impliquant 28 personnes dont 4 chimistes impliqués dans la fonctionnalisation de surface et 3 chimistes organiciens.

Experts récusés.

Non

Nous joignons au projet le CV d'un candidat ayant préparé une thèse en Australie en chimie de surface de silicium nanoporeux modifié par des complexes moléculaires pour la production d'hydrogène. Il possède donc l'expertise exacte recherchée pour développer ce projet.

Signature des chercheurs impliqués

V. Artero



P. Mailley

SOUNDARRAJAN CHANDRASEKARAN

Mawson Institute, University of South Australia, Mawson Lakes, South Australia, 5095

Email: chasy212@mymail.unisa.edu.au; soundarbiotech@gmail.com

Education and Qualifications

PhD (Minerals and Materials) Mawson Institute, University of South Australia, Australia	2012 - present
Master of Technology (Biotechnology) Anna University Tiruchirappalli, India	2008 - 2010
Bachelor of Technology (Honours) (Biotechnology) SASTRA University, India	2004 - 2008

Employment History and Experience

PhD candidate – University of South Australia, Australia 2012 - present
(PhD dissertation has been delivered to the examiners for evaluation)

- Fabrication of porous silicon, porous silicon nanoparticles, porous silicon fibers, silicon nanowires and diatom-derived silicon as photoelectrodes for photovoltaic application
- Surface passivation techniques include hydrosilylation, electrografting and thermal hydrocarbonisation for improving the stability of photoelectrodes
- Synthesis and use of a bio-inspired iron sulfur carbonyl catalyst for photovoltaic application
- Quantum dot synthesis: CdTe, CdSe, PbS, chemical bath deposition of CdS and non-toxic InP
- A shape retention boron doping and magnesiothermic conversion of silica to silicon for photovoltaic applications
- Instrumentation: Potentiostat, Keithly (LabVIEW), electrospinning, scanning electron microscopy, fluorescence microscopy, fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, photoluminescent spectroscopy, inductively-coupled plasma mass spectrometry, UV-Visible spectroscopy, time of flight secondary ion mass spectrometry, gas chromatography
- Co-supervisor of Mr. Sanahan Vijayakumar, McGill University, Canada for his internship project at the University of South Australia entitled "Porous silicon as a photocathode for water splitting"

Lab Visit – Institute for Microelectronics and Microsystems, Italy April 2014

- Two week visit to carry out photoluminescent studies on silicon diatom frustules

Research Intern – Central Electrochemical Research Institute, India 2010 - 2012

- Biological synthesis of platinum nanoparticles for water electrolyzers
- Fabrication of proton exchange membrane electrolyzers

- Electrokinetic removal of lead from lead acid batteries
- Co-supervised three bachelor students for their thesis projects (3 months)

Awards and Honours

- Mawson Institute Scholarship, University of South Australia 2012 - 2015
- International President's Scholarship, University of South Australia 2012 - 2015
- Honours Graduate in Bachelor of Technology (Biotechnology) 2008

Publications

1. **Chandrasekaran, S.**; Nann, T.; Voelcker, N. H., Nanostructured silicon photoelectrodes for solar water electrolysis. *Nano Energy Journal* (Accepted) (Review Article)
2. **Chandrasekaran, S.**; Macdonald, T. J.; Nann, T.; Voelcker, N. H., Boron-doped silicon diatom frustules as a photocathode for water splitting. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2015, 7, 17381-17387
3. **Chandrasekaran, S.**; Sweetman, M. J.; Kant, K.; Skinner, W.; Losic, D.; Nann, T.; Voelcker, N. H., Silicon diatom frustules as nanostructured photoelectrodes. *Chemical Communications* 2014, 50, 10441-10444
4. **Chandrasekaran, S.**; Macdonald, T. J.; Mange, Y. J.; Voelcker, N. H.; Nann, T., A quantum dot sensitized catalytic porous silicon photocathode. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2, 9478-9481
5. **Chandrasekaran, S.**; Sankari, A.; Dhandapani, P.; Maruthamuthu, S.; Ravichandran, S.; Sozhan, G.; Palaniswamy, N., Rapid biological synthesis of platinum nanoparticles using *Ocimum sanctum* for water electrolysis applications. *Bioprocess Biosystem Engineering* 2012, 35, 827-833
6. **Chandrasekaran, S.**; Sivasankar, A.; Maruthamuthu, S.; Veluchamy, A., Improved lead recovery and sulphate removal from used lead acid battery through electrokinetic technique. *Journal of Hazardous Materials* 2012, 217–218, 452-456
7. **Chandrasekaran, S.**; Saraswathi, K.; Asiyaparvin, A., Piperidone synthesis using amino acid: A promising scope for green chemistry. *Microchemical Journal* 2011, 98, 204-206
8. **Chandrasekaran, S.**; Vennison, S. J. ; Saraswathi, K. ; Challary Emmanuel, E.S., Does chip size of the lignocellulosic bagasse influence lignin degradation with NaOH treatment. *Biosciences Biotechnology Research Asia* 2011, 2, 765-769
9. **Chandrasekaran, S.**; Hotza, D., Bioproduction of hydrogen with the assistance of electrochemical technology. INTECH Open Access Publisher: 2011
10. Saraswathi, K.; **Chandrasekaran, S.**, Determinants of cropping pattern in the semi-arid zone of southern tamilnadu, India. *Nature Environment and Pollution Technology* 2009, 8, 585-592

11. **Chandrasekaran, S.;** McInnes, S. J. P.; Macdonald, T. J.; Nann, T.; Voelcker, N. H., Porous silicon nanoparticles as a nanophotocathode for photoelectrochemical water splitting. *RSC Advances (under revision)*
12. **Chandrasekaran, S.;** Nann, T.; Voelcker, N. H., Silicon nanowires photocathode for solar water electrolysis (*in preparation*)
13. **Chandrasekaran, S.;** Nann, T.; Voelcker, N. H., A bio-inspired electrocatalyst on a planar silicon for photoelectrochemical water splitting (*in preparation*)

Conferences

1. **Chandrasekaran, S.;** Macdonald, T. J.; Nann, T.; Voelcker, N. H., Water splitting on a quantum dot sensitised porous silicon photocathode. *Porous Semiconductors Science and Technology (PSST) held at Benidorm, Spain* 2014
2. **Chandrasekaran, S.;** Macdonald, T. J.; Nann, T.; Voelcker, N. H., Water splitting on a porous silicon quantum dot sensitised photocathode. *International conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN)" held at Adelaide, Australia* 2014
3. **Chandrasekaran, S.;** Maruthamuthu, S., Bioelectrotechnology: Hydrogen production. *9th International conference on Society for advancement in electrochemical science and technology organised by CECRI held at Chennai, T.N, India* 2011
4. **Chandrasekaran, S.;** Vennison, S. J., Pretreatment of cellulosic wastes based on sieve analysis for ethanol production. *Recent Advances in Biotechnology held at Anna University Tiruchirappalli, Tiruchirappalli, T.N, India* 2009
5. **Chandrasekaran, S.;** Vennison, S. J., Bioreactor design for ethanol production using *Zymomonas mobilis*. *Emerging Trends in Biotechnology & 6th Annual convention of the Biotech Research Society, India held at Banaras Hindu University, Varanasi, U.P, India* 2009

References

PROFESSOR NICOLAS H. VOELCKER

(Principal PhD supervisor)

Deputy Director

Mawson Institute

University of South Australia

Adelaide, SA 5095, Australia

Telephone: +61 8 830 25508

Email: Nico.Voelcker@unisa.edu.au

PROFESSOR THOMAS NANN

Associate Director

Ian Wark Research Institute

University of South Australia

Adelaide, SA 5095, Australia

Telephone: +61 8 830 25369

Email: Thomas.Nann@unisa.edu.au

PROFESSOR DUSAN LOSIC

School of Chemical Engineering

University of Adelaide

Adelaide, SA 5005, Australia

Telephone: +61 8 831 34648

Email: Dusan.Losic@adelaide.edu.au