

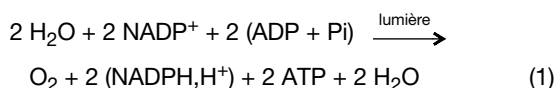
# Ingénierie de la photosynthèse artificielle

## Verrous et perspectives

Jean-François Cornet, Ally Aukauloo, Frédéric Gloaguen et Winfried Leibl

- Résumé** La photosynthèse artificielle est une voie prometteuse pour obtenir des carburants stockables à partir d'énergie solaire et d'eau, voire aussi de CO<sub>2</sub>. Sa mise en œuvre nécessitera néanmoins de surmonter de nombreux verrous, relevant autant de la chimie et de la physique fondamentales que de l'ingénierie. Cet article fait le point sur l'ensemble des problématiques concernées, de l'échelle moléculaire à l'échelle du procédé, de façon intégrée. Il examine sous quelles conditions des performances énergétiques et cinétiques élevées pourront un jour être atteintes et ouvrir ainsi la voie au déploiement industriel à grande échelle de ces procédés de conversion de l'énergie solaire.
- Mots-clés** **Photosynthèse artificielle, photocatalyse, catalyseurs bio-inspirés, carburants solaires, génie des photoréacteurs, génie des cellules photo-électrochimiques.**
- Abstract** **Artificial photosynthesis engineering: bottlenecks and future**  
Artificial photosynthesis is a promising route towards fuel synthesis from solar energy, water and CO<sub>2</sub>. Nevertheless, fundamental chemical, physical and engineering scientific challenges need to be overcome to reach an industrial application level in the future. This article is aimed at reviewing the main bottlenecks, from molecular to process engineering scales through an integrative approach. The necessary conditions leading to high energetic and kinetic performances of such processes are scrutinized and criteria for a large scale deployment of these solar energy conversion technologies are discussed.
- Keywords** **Artificial photosynthesis, photocatalysis, bio-inspired catalysts, solar fuels, photoreactor and photo-electrochemical cells engineering.**

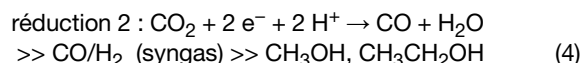
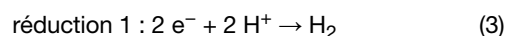
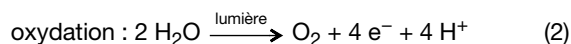
L'épuisement annoncé des énergies fossiles et le réchauffement climatique associé à la poursuite de leur utilisation obligent aujourd'hui l'humanité à développer de nouveaux procédés de conversion de l'énergie à partir de sources renouvelables, produisant si possible des vecteurs stockables en complément de l'électricité. Or la seule source renouvelable capable de répondre potentiellement aux dizaines de térawatts consommés est l'énergie solaire. Celle-ci est justement convertie par la photosynthèse naturelle (voir l'article de N. Kaeffer *et coll.* dans ce numéro [1]) qui valorise le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) en réalisant la photolyse de l'eau selon :



avec une efficacité remarquable, proche de l'optimum thermodynamique (60 % d'efficacité énergétique par rapport au rayonnement UVA/visible incident sous conditions idéales pour la réaction (1), où Pi représente le phosphate inorganique HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Malheureusement, l'anabolisme associé à la réduction du CO<sub>2</sub> en biomasse conduit à une très forte diminution de cette efficacité.

On peut néanmoins envisager atteindre des performances élevées dans le cadre plus simple de la photosynthèse artificielle qui s'inspire de la réaction (1) et qui consiste à produire directement des vecteurs énergétiques stockables

par un processus photocatalytique à partir de photons (énergie rayonnante). Ces carburants sont des composés chimiques avec un potentiel énergétique qui peut être libéré par une réaction avec le dioxygène de l'air, soit par un processus de combustion (chaleur) ou dans une pile à combustible (électricité). Ils sont produits par une réaction chimique de réduction qui nécessite des électrons et des protons (idéalement à partir de la photolyse de l'eau). Le vecteur en théorie le plus simple à obtenir est le dihydrogène H<sub>2</sub>, mais il est aussi possible d'utiliser les électrons et les protons générés par l'oxydation de l'eau pour réduire le CO<sub>2</sub> en méthane, gaz de synthèse ou alcools simples utilisables comme combustibles :



La réaction (2), couplée avec les réactions (3) et/ou (4), nécessite de mettre en œuvre des énergies ΔE<sub>0</sub> comprises entre 1,2 et 1,5 eV (correspondant à des différences de potentiels électrochimiques, donc ici de l'énergie lumineuse à fournir pour rendre possibles les réactions), c'est-à-dire thermodynamiquement parfaitement accessibles avec des photons du spectre UVA/visible (1,8 à 3,5 eV) du Soleil qui représentent environ la moitié du spectre énergétique total reçu sur Terre (qui s'étend de 0,4 à 4,1 eV).

Si les perspectives d'efficacité énergétique de ces procédés sont élevées, leur mise en œuvre est aujourd'hui confrontée à de nombreuses difficultés scientifiques et techniques qui ne pourront être surmontées que par des consortiums pluridisciplinaires permettant de développer une approche intégrative attaquant les deux verrous majeurs qui sont :

- le développement de (photo)catalyseurs efficaces (donc associés à des chromophores adaptés au domaine visible), stables, peu coûteux, fonctionnant à des potentiels électrochimiques adaptés pour la photolyse de l'eau, la réduction des protons et/ou du  $\text{CO}_2$  et utilisables soit sur des surfaces (électrodes), soit en solution aqueuse ;
- le développement de technologies efficaces, propres et sûres, permettant la mise en œuvre des processus photocatalytiques avec des productivités volumiques et des efficacités énergétiques élevées, comparables aux autres technologies solaires aujourd'hui développées industriellement.

Cet article vise à présenter un état des lieux, à la fois sur les aspects fondamentaux de la catalyse (notamment bio-inspirée) dans un contexte intégré au procédé associé, mais également sur les récentes avancées en modélisation qui permettent d'entrevoir à terme des photoprocédés efficaces et optimisés pour lesquels on annoncera les performances potentielles maximales sur des bases physiques claires et comparables aux procédés solaires concurrents.

## Une difficulté majeure incontournable : la photocatalyse de l'oxydation de l'eau

Comme nous venons de le voir, la source idéale d'électrons et de protons pour synthétiser un carburant est l'eau (réaction (2)) car elle est abondante et que c'est aussi la ressource utilisée par la photosynthèse naturelle oxygénée [1]. Hélas, l'oxydation de l'eau est une réaction difficile qui nécessite un oxydant fort et des catalyseurs spécifiques.

Idéalement, un catalyseur doit être efficace, peu cher et robuste. La grande difficulté est de satisfaire simultanément à ces trois exigences. Par exemple, on connaît des catalyseurs pour l'oxydation de l'eau relativement efficaces et très stables mais qui emploient des métaux rares comme l'iridium ou le ruthénium [2]. D'autres matériaux à base de métaux abondants comme des oxydes de fer, de cobalt ou de manganèse [3] sont souvent peu stables ou actifs seulement dans certaines conditions, en particulier de pH, et ils offrent peu de possibilités pour une optimisation raisonnée. L'efficacité d'un catalyseur est principalement déterminée par sa capacité de permettre une vitesse de réaction appréciable pour une faible surtension, qui est la différence entre le potentiel thermodynamique de la réaction et le potentiel électrochimique auquel se produit la catalyse.

L'optimisation de l'efficacité et de la stabilité des catalyseurs d'oxydation de l'eau est l'objet de nombreuses études, en particulier pour des catalyseurs moléculaires et bio-inspirés. La chimie de synthèse offre des possibilités de variation quasi infinies pour s'approcher du but recherché, mais la synthèse doit être guidée dans ses choix par les résultats d'une caractérisation fonctionnelle (électrochimie, RPE, spectroscopies d'émission et d'absorption résolues en temps) poussée permettant la compréhension des mécanismes en

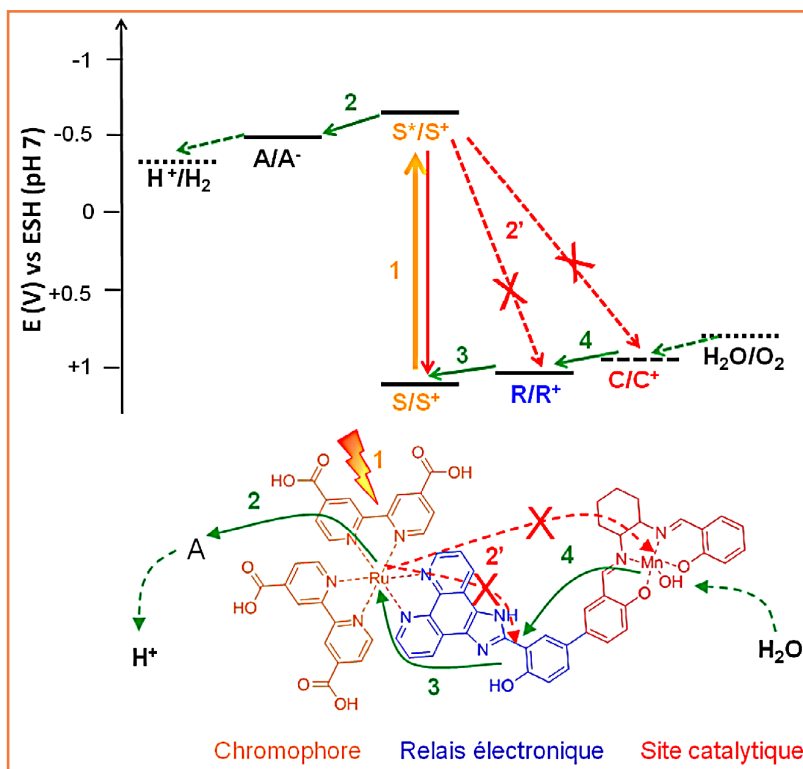


Figure 1 - Schéma énergétique simplifié (en haut) et séquences (en bas) du transfert d'électron photo-induit d'un photocatalyseur moléculaire pour l'oxydation de l'eau en  $\text{O}_2$ . L'état excité  $\text{S}^*$  du chromophore (S) cède un électron à un accepteur d'électron (A). Le pouvoir oxydant de l'espèce  $\text{S}^+$  oxyde, par l'intermédiaire d'un relais R, un catalyseur C qui accumule les quatre degrés d'oxydation nécessaires pour la catalyse de l'oxydation de l'eau en  $\text{O}_2$ .

Les flèches indiquent les réactions productives (flèches vertes) et non productives (flèches rouges). En haut à gauche : échelle des potentiels électrochimiques de chaque couple oxydoréducteur (la référence est prise à pH = 7, donc le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  vaut - 420 mV).

jeu [4] et l'identification des étapes limitantes. Les photocatalyseurs moléculaires, composés au moins d'un chromophore et d'un site catalytique, offrent la possibilité de déclencher de façon synchrone la séquence réactionnelle par des impulsions lumineuses courtes, permettant ainsi non seulement de suivre des états transitoires, mais aussi d'avancer le cycle catalytique électron par électron. Rappelons que l'étape charnière de l'oxydation de l'eau est la formation d'une liaison  $\text{O}=\text{O}$  à partir de deux molécules  $\text{H}_2\text{O}$  activées, « déshabillées » de deux protons et de deux électrons chacune. Cette réaction à quatre électrons nécessite l'absorption d'au moins quatre photons successifs. Pour un bon fonctionnement, chaque état excité ainsi formé doit conduire à une séparation de charge avec un bon rendement quantique, et quatre charges doivent être accumulées et stockées sur le site actif sans dégradation de ce dernier ni intervention de réactions parasites.

La figure 1 montre les contraintes énergétiques pour la conception d'un photocatalyseur efficace. L'enjeu est d'ajuster le potentiel de tous les composants pour permettre l'activation des sites catalytiques sans trop de perte d'énergie. Ceci est particulièrement important pour le catalyseur d'oxydation de l'eau dont les quatre étapes d'activation par extraction d'électron doivent se passer dans une étroite fenêtre de potentiel. Un autre aspect essentiel est d'éviter les processus de recombinaison de charges, énergétiquement très favorables, qui risquent d'annihiler l'accumulation de charges sur le site catalytique. Cela équivaut à assurer une directionnalité du transfert d'électron (de droite vers la gauche dans la

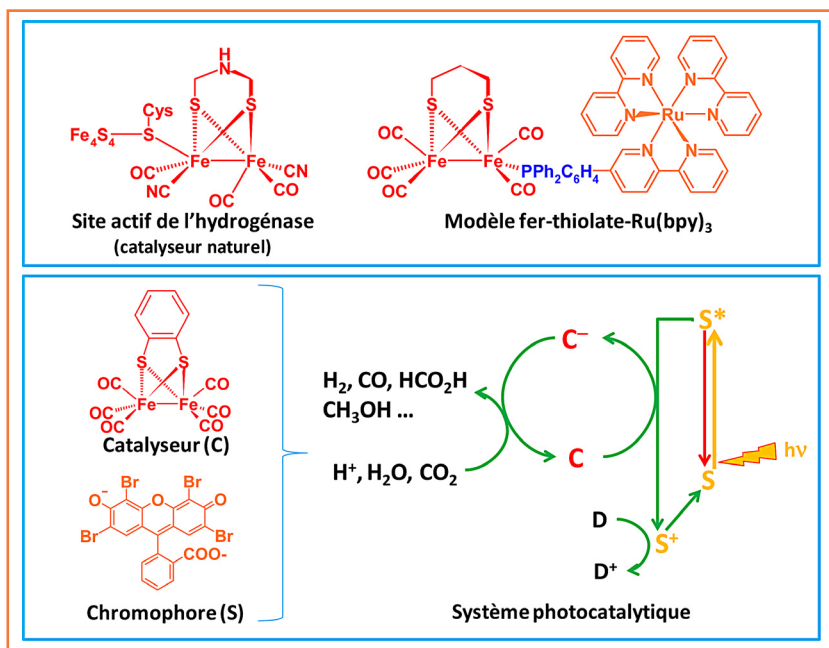


Figure 2 - Catalyseurs fer-thiolate ( $C = [Fe_2(\mu-bdt)(CO)_6]$ ) pour la réduction de l'eau, inspirés du site actif de l'hydrogénase fer-fer (en haut à gauche), utilisés en association avec un chromophore ( $S =$  éosine ou  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ) et un donneur sacrificiel d'électrons ( $D = Et_3N$ ) dans un système photocatalytique de production de  $H_2$ . En utilisant un autre type de catalyseur, comme  $[Mn(bpy)(CO)_3Br]$ , il est envisageable de produire  $CO$ ,  $HCO_2H$  ou même  $CH_3OH$  à partir de  $CO_2$ .

figure 1) via des optimisations cinétiques. Une stratégie prometteuse est d'augmenter la distance entre le chromophore et le site catalytique et d'introduire un « relais électronique », un groupe redox, qui, dans son état fondamental, peut être donneur mais pas accepteur d'électron. La vitesse de la réaction 2, en compétition avec les réactions 2' (figure 1) peut être optimisée par le greffage du chromophore, via des groupes carboxyliques ou phosphonates (figure 1) à des nanoparticules de semi-conducteurs de type n, comme le dioxyde de titane. Dans un tel système,  $TiO_2$  agit comme accepteur d'électron avec une injection d'électrons ultra-rapide du chromophore excité vers la bande de conduction. Mis sur une électrode, un tel ensemble représente une photoanode pour une cellule photo-électrochimique [1].

Actuellement, le plus grand défi est la conception de catalyseurs performants. Un certain nombre de complexes sont connus pour avoir des propriétés électrocatalytiques. Cependant, leur activation par la lumière solaire est moins évidente qu'il n'y paraît car les mécanismes catalytiques ne sont pas forcément les mêmes. Certes, le flux des photons solaires étant relativement faible (voir plus loin la notion de limitation physique), des vitesses de catalyse modestes (quelques cycles par seconde) sont acceptables à condition de pouvoir accumuler et stocker les charges multiples sur ce laps de temps, ce qui représente un défi considérable.

### Autre difficulté d'importance : la catalyse de la réduction des protons et/ou du dioxyde de carbone

Nous avons vu que la photo-oxydation de l'eau reste encore l'étape limitante dans le processus global de production de combustibles à partir d'énergie solaire. De ce fait, de nombreuses études sur la photosynthèse artificielle se sont focalisées sur la réduction photocatalytique de  $H^+$  et  $CO_2$

(réactions 3 et 4) en associant un catalyseur et un chromophore moléculaires avec un donneur sacrificiel d'électrons (figure 2). Cependant, avant de songer à l'optimisation d'un tel système à l'échelle du procédé, deux principaux challenges restent à relever à l'échelle moléculaire : (i) le développement de catalyseurs et de chromophores stables ne contenant pas de métaux nobles ; et (ii) la possibilité d'utiliser l'eau comme solvant et source de protons.

### Catalyseurs moléculaires de la réduction des protons en dihydrogène

Nous présentons ici l'approche biomimétique, et tout particulièrement les avancées significatives réalisées avec les complexes organométalliques fer-thiolate de type  $[Fe_2(\mu-SR)_2(CO)_6]$  qui sont des modèles simplifiés du site actif de l'enzyme hydrogénase fer-fer (figure 2) [5-6]. En protégeant le catalyseur fer-thiolate dans un dendrimère, Yu et coll. ont été capables de produire 22 000 moles de  $H_2$  par mole de catalyseur en 8 h dans un mélange acétone/eau contenant un excès de chromophore à base d'iridium et de la triéthylamine comme donneur sacrificiel d'électrons [7]. Bien que l'observation d'une production importante de  $H_2$  soit encourageante, elle passe par l'utilisation d'un large excès de chromophore à base de métal noble (comme le chromophore à base de ruthénium présenté figure 2). C'est à cette limitation que s'est attaqué avec succès le groupe de Beller en développant un chromophore basé sur un complexe du cuivre [7].

Au Laboratoire de Chimie et Électrochimie Moléculaires et Chimie Analytique, nous avons développé des catalyseurs robustes de la réduction des protons en synthétisant des complexes fer-thiolate pour lesquels les bas degrés d'oxydation  $Fe^0Fe^I$  et  $Fe^0Fe^0$  sont stables. Ainsi, le dérivé  $[Fe_2(\mu-bdt)(CO)_6]$  ( $bdt = S_2C_6H_4$ , figure 2) présente une réduction électrochimique réversible et une activité catalytique significative à un potentiel peu négatif dans les solvants organiques. De plus, l'activité catalytique est conservée une fois ce dérivé fer-thiolate dispersé dans une solution aqueuse micellaire de sodium dodécylsulfate (SDS) [8]. Ces résultats nous ont permis de construire l'un des rares exemples de système photocatalytique sans métal noble et fonctionnant dans l'eau [8-9]. En associant  $[Fe_2(\mu-bdt)(CO)_6]$  comme catalyseur, l'éosine Y comme chromophore et la triéthylamine comme donneur sacrificiel (figure 2), la production atteint 117 moles de  $H_2$  par mole de catalyseur en 4,5 h, ce qui correspond à environ  $0,1 \text{ mol}_{H_2} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (moles de  $H_2$  produites par unité de surface éclairée et par heure, unité de vitesse surfacique), sous flux solaire simulé dans le dispositif expérimental. Cette valeur n'est que d'un ordre de grandeur inférieure aux performances maximales envisagées à l'échelle du procédé (voir la fin de l'article), ce qui montre que l'on n'est pas loin d'obtenir des catalyseurs de réduction opérationnels sur le plan cinétique. En présence d'un large excès de chromophore, le système produit  $H_2$  pendant plus de 30 h jusqu'à dégradation complète du chromophore, ce qui souligne la stabilité du catalyseur sous irradiation.

En conclusion, une chimie riche et une synthèse facile font des complexes fer-thiolate une famille de catalyseurs très polyvalents, dont l'utilisation est parfaitement envisageable à l'échelle du procédé dans des systèmes

électro- et photocatalytiques de production renouvelable de  $H_2$ .

### Catalyseurs moléculaires de la réduction du dioxyde de carbone

La réduction du  $CO_2$  sur des électrodes métalliques est bien connue ; cependant, en milieux aqueux, cette réaction s'accompagne généralement d'un fort dégagement de  $H_2$ , réduisant ainsi le rendement énergétique global du processus. Pour pallier cet inconvénient, de nombreuses équipes ont cherché dès les années 1980 à développer des catalyseurs moléculaires à base de métaux de transition réputés plus sélectifs [10]. Bien qu'il n'existe à ce jour aucun système artificiel combinant un couple catalyseur/chromophore basé sur des métaux de transition abondants permettant de réduire efficacement le  $CO_2$ , certains exemples récents sont encourageants. Suite aux travaux du groupe de Deronzier sur le complexe  $Mn(bpy)(CO)_3Br$  [10], Ishitani *et coll.* ont réalisé un système photocatalytique réduisant efficacement le  $CO_2$  en  $HCO_2H$  en couplant ce catalyseur avec  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  comme chromophore et la triéthanolamine comme donneur sacrificiel (*figure 2*) [11]. Par une autre approche, Chang *et coll.* ont développé des catalyseurs comportant un ion  $Ni^{2+}$  chélaté par deux ligands carbène-pyridine. Associé à un chromophore à base d'iridium et à la triéthylamine comme donneur sacrificiel, ce catalyseur réduit le  $CO_2$  en CO dans  $CH_3CN$  avec une efficacité sans précédent, produisant 98 000 moles de CO par mole de catalyseur en 7 h [12].

Peu de catalyseurs moléculaires pour la réduction du  $CO_2$  sont à la fois efficaces et stables. Par ailleurs, l'approche biomimétique, si prolifique pour la réduction des protons, n'a quasiment pas été développée pour la réduction du  $CO_2$ . Rappelons qu'il n'y a pas de réduction directe de  $CO_2$  au cours de la photosynthèse naturelle, mais qu'il existe des enzymes capables de réduire  $CO_2$  en CO ou  $HCO_2H$  [13]. Dans tous les cas, ces pistes devront être explorées en développant autant que possible une approche intégrée à l'échelle moléculaire et du procédé.

### Dernière difficulté : la mise en œuvre efficace de la photosynthèse artificielle au sein de procédés industriels

Compte tenu de la nature photoréactive de la photosynthèse artificielle, sa mise en œuvre technologique est complexe, mais présente en conséquence de nombreux degrés de liberté et possibilités d'optimisations mettant en jeu une grande richesse disciplinaire (chimie, physique, énergétique et génie des procédés, automatique).

On peut mettre en œuvre la photosynthèse artificielle dans essentiellement deux types de technologies solaires : les photoréacteurs, où les catalyseurs sont en suspension dans la phase aqueuse ou dissous en phase homogène, et les cellules photo-électrochimiques, où les catalyseurs sont déposés ou greffés sur des électrodes (ces deux technologies seront traitées ensemble dans cet article pour raison de simplicité). Or, si le pari de la catalyse est un jour réussi (voir parties précédentes et [1]), ces technologies fonctionneront toutes en limitation physique par le transfert de rayonnement, c'est-à-dire que leurs performances maximales seront contrôlées par la densité de flux lumineux incidente et la façon dont le rayonnement est distribué au sein du procédé.

La limitation physique impose d'abord une limite de **vitesse de production surfacique**  $\langle s_f \rangle$  (qui mesure la

vitesse de production ramenée à l'unité de surface de captation, voir *figure 3*) qui est proportionnelle [14] à l'**efficacité énergétique** du procédé  $\langle \eta_{th} \rangle$  (qui représente ici le rapport de l'énergie stockée chimiquement dans le carburant sur l'énergie lumineuse incidente, voir *figure 3*) et qui caractérise la conversion du rayonnement solaire UVA/visible en énergie physico-chimique (si la limite thermodynamique est d'environ 60 %, on espère plus raisonnablement atteindre autour de 40 % en photosynthèse artificielle). Néanmoins, les performances réellement atteintes dépendront de la capacité des physiciens et ingénieurs à concevoir des technologies permettant de se rapprocher de cet idéal ; c'est-à-dire, d'optimiser toutes les étapes de conversion ou de transport de l'énergie dans les nombreux processus à l'œuvre (*i.e.* minimiser les irréversibilités comme critère de design) en tenant compte des variations rapides et importantes du flux lumineux solaire. En particulier, dans la plupart des technologies, les processus mis en œuvre en photosynthèse artificielle voient leur efficacité énergétique diminuer lorsque la densité de flux lumineux augmente (notamment en plein Soleil), ce qui peut amener à concevoir des dispositifs à dilution du rayonnement solaire [14-15].

Cette limitation impose aussi de façon plus subtile, une limite de **vitesse de production volumétrique**  $\langle r_i \rangle$  (qui représente la vitesse de production en carburant par unité de volume d'installation, voir *figure 3*), également très importante puisque plus les volumes en jeu sont importants, plus il faut d'énergie pour agiter et faire circuler les fluides. Dans ce cas, les performances volumiques dépendent essentiellement du design du procédé, donc de la capacité des physiciens et des ingénieurs à concevoir des technologies à haute surface spécifique éclairée par captation directe ou par éclairage volumique interne indirect [14]. On sait aujourd'hui estimer que les meilleures technologies de photoréacteurs pourraient permettre d'atteindre des vitesses volumétriques d'environ  $20 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ m}^{-3} \text{ réacteur h}^{-1}$  en moyenne annuelle dans les zones les plus ensoleillées de la planète.

Malheureusement, les performances cinétiques et énergétiques que nous venons de discuter varient souvent en sens inverse, en raison de processus de couplage non linéaires avec le champ de radiation (les rendements quantiques ou énergétiques dépendent eux-mêmes du champ de radiation), ce qui nécessite de trouver des optimums de fonctionnement. Dans tous les cas (performances surfacique ou volumique), la conception optimisée ne suffit pas ; il faut également contrôler le champ de radiation au plus près d'une situation optimale dépendant de la géométrie, des conditions aux limites (densité de flux incidente, réflectivités, interfaces...), ainsi que de la concentration en espèces absorbantes et de leurs propriétés radiatives en réacteur [16], ou des propriétés optiques et de la nanostructuration des électrodes en cellule photo-électrochimique [17]. Enfin, il faut disposer de lois de commande fiables et robustes permettant de contrôler ces procédés près de l'optimum compte tenu des conditions d'irradiation très changeantes typiques du solaire, avec par ailleurs des dynamiques réactionnelles relativement lentes.

Tous les objectifs évoqués ci-dessus ne peuvent être atteints à terme que si l'on dispose de modèles de connaissance génériques, donc réifiés (c'est-à-dire dont les paramètres sont obtenus de façon prédictive). Ils sont les seuls capables de fournir des réponses définitives à terme sur les meilleures performances cinétiques et énergétiques qui pourront être atteintes en ingénierie de la photosynthèse artificielle et sur son éventuelle compétitivité dans un mix énergétique renouvelable. C'est ce à quoi s'attèlent les auteurs



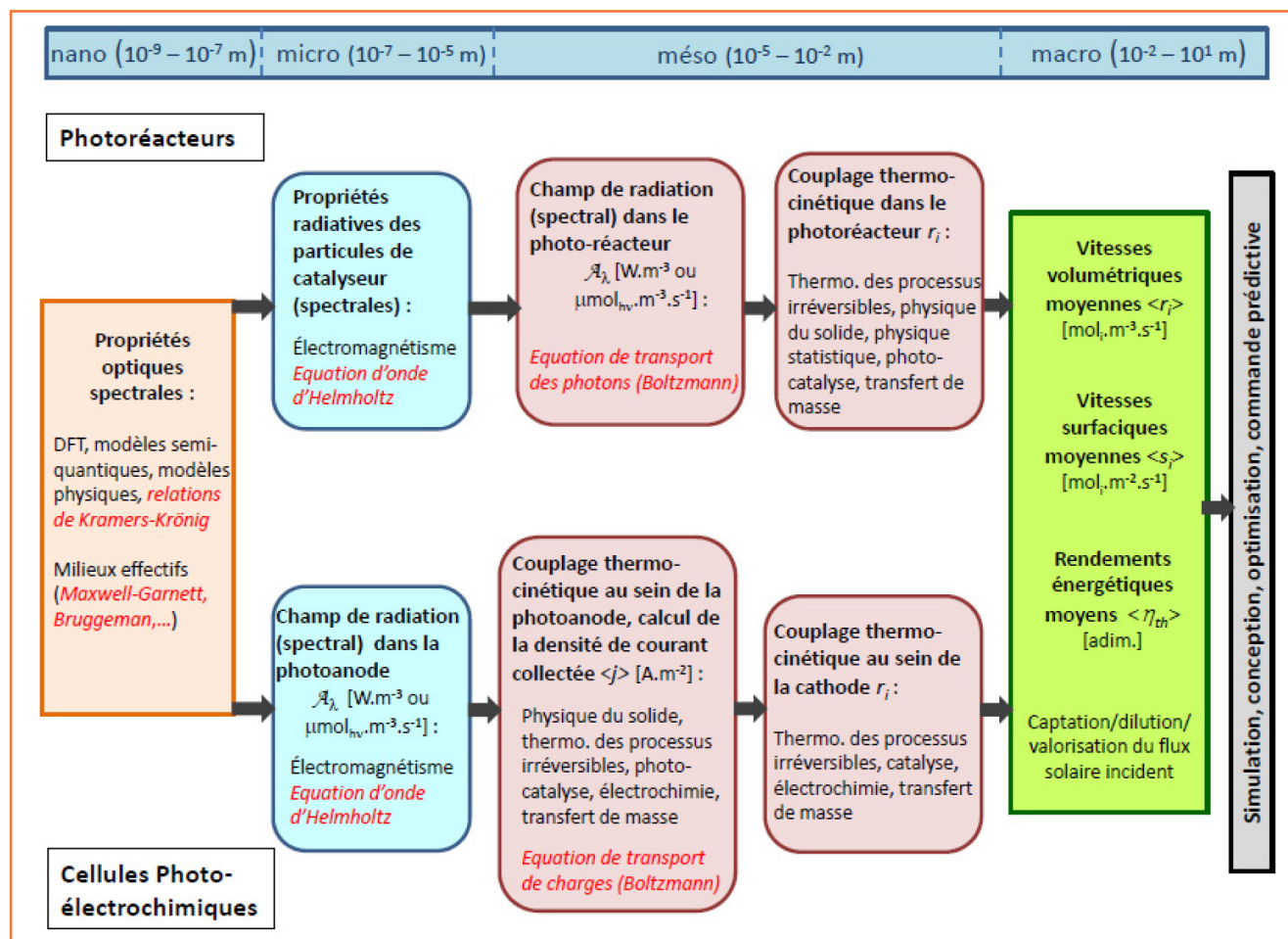


Figure 3 - Architecture multi-échelle et principaux champs d'investigation en physique, énergétique et génie des procédés dans l'élaboration de modèles de connaissance réifiés pour la simulation, la conception et l'optimisation des procédés de production de carburants par photosynthèse artificielle.

En gras sont mentionnées les principales étapes de l'élaboration des modèles en regard de leur échelle de description (en haut), ainsi que les principales grandeurs observables (définies dans le texte) avec notamment la nécessité de connaître le champ de radiation local  $\mathcal{A}_\lambda$  dans le procédé (la vitesse d'absorption de l'énergie lumineuse en tout point). Les principales spécialités nécessaires au développement des modèles sont également mentionnées à chaque échelle considérée. En rouge sont mentionnés les noms des principales équations connues et identifiées utilisées dans les modèles mathématiques.

de cet article, avec d'autres équipes françaises regroupées au sein de l'axe « Photoprocédés » de la fédération CNRS FédEsol dans lequel sont abordées les dimensions physique, énergétique et procédé de l'architecture des modèles (voir la figure 3 décrivant les principales étapes en jeu dans les modèles mathématiques développés). L'enjeu est considérable puisqu'une conception et un fonctionnement optimisés peuvent **faire gagner un facteur 10 à 100 sur les performances cinétiques et énergétiques à l'échelle du procédé**, et ainsi se rapprocher des valeurs optimales discutées plus haut, même à l'échelle industrielle.

Pour terminer, comme nous l'avons mentionné en introduction, il faut se souvenir que la photosynthèse n'utilise au mieux que 50 % de l'énergie du spectre solaire total reçu sur la Terre. Ainsi, les performances énergétiques annoncées plus haut doivent être divisées par deux pour être comparées aux autres technologies. Une réponse possible consiste à concevoir des **procédés hybrides** au sein desquels on sera capable, sur la même surface de captation unitaire, de séparer le rayonnement UVA/visible du rayonnement IR après l'avoir concentré, puis de diluer de façon optimisée le rayonnement photoréactif et de convertir le rayonnement IR en énergie utile au procédé photoréactif de transformation. Cette

technologie hybride pourrait atteindre des efficacités énergétiques globales de l'ordre de 30 %, permettant d'obtenir par exemple des vitesses de production surfaciques d'environ 1 à 2 moles  $\text{H}_2 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (soit autour de  $0,4 \text{ m}^3 \text{H}_2 \text{ m}^{-2} \text{ j}^{-1}$  ou encore  $1,3 \text{ kWh m}^{-2} \text{ j}^{-1}$  si l'on utilise le pouvoir calorifique de l'hydrogène pour cette dernière conversion) en moyenne annuelle dans les zones les plus ensoleillées de la planète, et serait donc à terme parfaitement compétitive avec les autres technologies solaires produisant de l'électricité, vecteur énergétique difficilement stockable...

## Conclusions et perspectives

Nous avons tenté dans cet article de montrer et d'analyser où se trouvent les marges de progrès pour espérer accéder à une véritable mise en œuvre industrielle de la photosynthèse artificielle. Les perspectives d'arriver un jour à produire des combustibles à partir d'eau, de  $\text{CO}_2$  et d'énergie solaire avec des efficacités intéressantes sont réelles, mais pour cela, il faut relever de nombreux défis, aux interfaces de la science fondamentale (catalyse efficace et bon marché, nanostructuration, stabilité, thermodynamique...) et de l'ingénierie (design minimisant la production d'entropie, extrapolation,

optimisation, commande...) pour gagner ensemble plusieurs ordres de grandeur (puissances de dix) sur les performances et faire baisser les coûts des installations.

Ces avancées sur la photosynthèse artificielle permettant de stocker des combustibles et/ou de recycler le CO<sub>2</sub> sont nécessaires car nous n'aurons pas les réponses pour demain aux attentes sociétales avec seulement de la production d'électricité éolienne et photovoltaïque. Pour cela, il faut arriver à faire fonctionner dès maintenant la pluridisciplinarité entre sciences fondamentales et sciences de l'ingénieur, car c'est la seule façon, face à un tel défi, d'avancer plus efficacement vers des solutions d'avenir dans un délai raisonnable.

## Références

- [1] Kaeffer N., Queyriaux N., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Les carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 63.
- [2] Kärkäs M.D., Verho O., Johnston E.V., Akermark B., Artificial photosynthesis: molecular systems for catalytic water oxidation, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, p. 11863.
- [3] Galan-Mascaros J.R., Water oxidation at electrodes modified with earth-abundant transition-metal catalysts, *ChemElectroChem*, **2015**, 2, p. 37.
- [4] Herrero C., Quaranta A., Fallahpour R., Leibl W., Aukauloo A., Identification of the different mechanisms of activation of a [Ru(II)(tpy)(bpy)(OH<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>] catalyst by modified ruthenium sensitizers in supramolecular complexes, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, p. 9605.
- [5] Gloaguen F., Rauchfuss T.B., Small molecule mimics of hydrogenases: hydrides and redox, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, p. 100.
- [6] Wang F., Wang W.-G., Wang H.-Y., Si G., Tung C.-H., Wu L.-Z., Artificial photosynthetic systems based on [FeFe]-hydrogenase mimics: the road to high efficiency for light-driven hydrogen evolution, *ACS Catal.*, **2012**, 2, p. 407.
- [7] a) Yu T., Zeng Y., Chen J., Li Y.-Y., Yang G., Li Y., Exceptional dendrimer-based mimics of diiron hydrogenase for the photochemical production of hydrogen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 5631 ; b) Luo S.-P., Mejia E., Friedrich A., Pazidis A., Junge H., Surkus A.-E., Jackstell R., Denurra S., Gladiali S., Lochbrunner S., Beller M., Photocatalytic water reduction with copper-based photosensitizers: a noble-metal-free system, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 419.
- [8] Quentel F., Passard G., Gloaguen F., Electrochemical hydrogen production in aqueous micellar solution by a diiron benzenedithiolate complex relevant to [FeFe] hydrogenases, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, p. 7757.
- [9] Orain C., Quentel F., Gloaguen F., Photocatalytic hydrogen production using models of the iron-iron hydrogenase active site dispersed in micellar solution, *ChemSusChem*, **2014**, 7, p. 638.
- [10] Deronzier A., Chardon-Noblat S., La réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone : une solution d'avenir pour la chimie durable ?, *L'Act. Chim.*, **2013**, 371-372, p. 84.
- [11] Takeda H., Koizumi H., Okamoto K., Ishitani O., Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using a Mn complex as a catalyst, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, p. 1491.
- [12] Thoi V.S., Kornienko N., Margarit C.G., Yang P., Chang C.J., Visible-light photoredox catalysis: selective reduction of carbon dioxide to carbon monoxide by a nickel N-heterocyclic carbene-isoquinoline complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 14413.
- [13] Elgrishi N., Artero V., Fontecave M., Activation du dioxyde de carbone : enzyme, catalyseurs bio-inspirés et photosynthèse artificielle, *L'Act. Chim.*, **2013**, 371-372, p. 95.
- [14] Cornet J.-F., Calculation of optimal design and ideal productivities of volumetrically-lightened photobioreactors using the constructal approach, *Chem. Eng. Sci.*, **2010**, 65, p. 985.
- [15] Cornet J.-F., Lafon P., Joyard F., Goetz V., Plantard G., Garcia R., *Solar photobioreactor with controlled volume flux dilution*, Brevet international, **2012**, n° WO/2012/069622.
- [16] Dauchet J., Blanco S., Cornet J.-F., El Hafi M., Eymet V., Fournier R., The practice of recent radiative transfer Monte Carlo advances and its contribution to the field of micro-organisms cultivation in photobioreactors, *JQSRT*, **2013**, 128, p. 52.
- [17] Burkhard G.F., Hoke E.T., Mc Gehee M.D., Accounting for interference, scattering and electrode absorption to make accurate internal quantum efficiency measurements in organic and other thin solar cells, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, p. 3293.



J.-F. Cornet



A. Aukauloo



F. Gloaguen



W. Leibl

**Jean-François Cornet** (auteur correspondant) est professeur en énergétique et génie des procédés à l'ENS de Chimie de Clermont-Ferrand. Il effectue sa recherche à l'Institut Pascal de Clermont-Ferrand et coordonne actuellement l'axe « Photoprocédés » de la fédération de recherche CNRS sur le solaire FédEsol<sup>1</sup>.

**Ally Aukauloo** est professeur à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Saclay, et consultant scientifique au CEA de Saclay<sup>2</sup>.

**Frédéric Gloaguen** est directeur de recherche du CNRS au Laboratoire de Chimie et Électrochimie Moléculaires et Chimie Analytique à Brest<sup>3</sup>.

**Winfried Leibl** est directeur de recherche et chef du Laboratoire de Photocatalyse et Biohydrogène au CEA<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Institut Pascal, UMR CNRS 6602, Campus scientifique des Cézeaux, 24 avenue des Landais, Bât. Polytech, F-63174 Aubière Cedex.

Courriel : j-francois.cornet@enscm.fr

<sup>2</sup> ICMMO, UMR 8182 CNRS/Université Paris-Saclay, Bât. 420, F-91405 Orsay.

Courriel : ally.aukauloo@u-psud.fr

<sup>3</sup> CEMCA, UMR 6521 CNRS/Université Bretagne Occidentale, 6 avenue Le Gorgeu, F-29238 Brest.

Courriel : frederic.gloaguen@univ-brest.fr

<sup>4</sup> Laboratoire de Photocatalyse et Biohydrogène, UMR 9198 Université Paris-Saclay/CNRS/CEA, iBiTecS/LMB, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette.

Courriel : winfried.leibl@cea.fr

Retrouvez-nous en ligne !

**l'actualité chimique**

**lactualitechimique.org**

Archives, actus, photothèque...