

# Chimie bioinspirée pour l'énergie

## Transformer le Soleil en carburants

Marc Fontecave et Maria Gomez-Mingot

### Résumé

Les énergies renouvelables sont destinées à constituer des éléments majeurs de notre mix énergétique, en place des énergies fossiles et nucléaire. L'inconvénient principal de ces énergies alternatives est leur intermittence, qui peut être résolu en partie par le développement de technologies de stockage d'énergie, en particulier de dispositifs électrochimiques permettant de les stocker sous forme chimique. Les approches bioinspirées peuvent y contribuer si l'on sait traduire nos connaissances de la photosynthèse naturelle que possèdent certains organismes vivants pour faire réagir, en utilisant l'énergie du Soleil, l'eau avec le dioxyde de carbone pour produire des molécules carbonées riches en énergie, la biomasse, en dispositifs de photosynthèse artificielle. Cet article décrit, en s'appuyant sur quelques exemples, la démarche de chimie bioinspirée appliquée à certaines problématiques de l'énergie.

### Mots-clés

**Photosynthèse artificielle, production d'hydrogène, cellule solaire, biocarburants, stockage d'énergie, catalyseurs bioinspirés.**

### Abstract

#### **Bioinspired chemistry for energy: conversion of sun into fuels**

Renewable energies will provide a significant contribution to the energetic mix of the future, as an alternative to fossil fuels and nuclear energy. Their major drawback is their intermittency. As a consequence, one needs to make research efforts with regard to the development of energy storage technologies. In particular, electrochemical devices allowing chemical storage constitute a relevant option. In that respect, the bioinspired approach might play an important role if one succeeds translating our knowledge of natural photosynthesis, evolved by living organism in order to react water with carbon dioxide, using sun as a source of energy, and produce energy-dense carbon compounds, into artificial photosynthesis devices. This article describes the bioinspired chemistry strategy in the domain of energy storage and illustrates it with some examples.

### Keywords

**Artificial photosynthesis, hydrogen production, light-harvesting cell, biofuels, energy storage, bioinspired catalysts.**

Un jour viendra où l'humanité ne dépendra plus de l'énergie nucléaire et des énergies fossiles mais, massivement, des énergies dites renouvelables. La chimie joue et jouera un rôle majeur dans l'élaboration des nouvelles technologies énergétiques de ce monde nouveau [1]. Parmi elles, celles qui permettent l'exploitation du Soleil sont les plus prometteuses, car ce dernier est à même de fournir l'énergie nécessaire à l'humanité d'une façon propre, durable, pendant des milliards d'années (une puissance solaire de 100 000 TW frappe la planète, 7 000 fois la puissance consommée par ses habitants !).

Cependant, l'un des problèmes des énergies renouvelables est leur intermittence et la nécessité, qui en découle, de mettre au point des technologies pratiques et économiques de stockage d'énergie. Par ailleurs, cette intermittence rend problématique l'incorporation de l'énergie solaire dans le réseau électrique général, celui-ci ne fonctionnant que si les entrées et les sorties sont constamment équilibrées.

Pour stabiliser la puissance du réseau, il faut du stockage et des générateurs conventionnels à base de combustibles carbonés fossiles en « back up » (l'énergie hydraulique est aussi une solution mais son extension en France, où elle est largement utilisée, est limitée en raison de la saturation des sites potentiels). Pour mesurer l'ampleur du problème pour un pays comme la France par exemple, il convient de se référer à une étude récente qui prend comme hypothèse un mix électrique sans énergies fossiles [2]. Sur la base des chiffres de

l'année 2013 pour la France, avec une consommation électrique de 547 TWh par an, de l'hypothèse d'une contribution nucléaire à hauteur de 50 %, soit 273,5 TWh/an, de contributions de l'énergie hydraulique (74,5 TWh/an) et de la biomasse et des déchets (6,2 TWh/an), les 193 TWh/an restants sont donc fournis par le Soleil et le vent. Dans ce contexte, le besoin en stockage est énorme, de l'ordre de 14 TWh/an. Ce chiffre est facile à apprécier si l'on note que le plus grand barrage hydraulique de France, le barrage de Grandmaison, fournit une capacité de stockage de 35 GWh/an, c'est-à-dire 1/400 du besoin total. Il est donc nécessaire d'envisager de développer à grande échelle de nouvelles technologies de stockage électrochimique (les batteries) et de stockage chimique (la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène et la conversion du dioxyde de carbone en molécules carbonées) de ces énergies renouvelables mais intermittentes.

Plus particulièrement, inspirés par la photosynthèse naturelle à l'œuvre dans les microalgues et les plantes et qui convertit les photons du Soleil en énergie chimique (toute la biomasse qui nous entoure et l'oxygène de l'air), les chimistes ont l'ambition d'inventer des dispositifs électrochimiques qui réalisent une forme de photosynthèse, appelée « photosynthèse artificielle » [3-5]. Demain, ces dispositifs utiliseront l'énergie solaire pour transformer l'eau en hydrogène ou le dioxyde de carbone en molécules carbonées riches en énergie, stockant en quelque sorte le Soleil dans des bonbonnes

d'hydrogène ou d'hydrocarbures. Le stockage chimique, à travers la mise au point de dispositifs de photosynthèse artificielle, constitue l'essentiel des pages qui suivent.

## La photosynthèse naturelle et les biocarburants

Depuis longtemps, biologistes et chimistes sont fascinés par ce processus naturel complexe qui permet aux organismes, dits photosynthétiques, comme les plantes, les algues ou les cyanobactéries, de fixer le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère, en dépit de sa grande dilution, de capter l'énergie solaire et de la stocker sous forme d'énergie chimique à travers la transformation du  $\text{CO}_2$  fixé. Dans certaines conditions, ce stockage chimique peut prendre la forme de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ), formé à partir de l'eau uniquement.

Essayons d'expliquer le plus simplement possible les mécanismes de la photosynthèse (figure 1). Les organismes photosynthétiques possèdent au sein de leurs membranes un système multiprotéique complexe, appelé photosystème II (PSII), qui contient de nombreuses molécules dites photosensibilisatrices : chlorophylles, carotènes, phéophytines, etc. Ces molécules colorées possèdent la propriété de capter les photons solaires, l'énergie d'un photon ainsi absorbée conduisant à exciter un électron. PSII se trouve ainsi porteur d'une charge négative (électron) et d'une charge positive (trou), séparés physiquement, à haute énergie (celle du photon solaire). Le tour de force de PSII, c'est cette capacité à séparer très vite ces charges qui n'ont qu'une envie, celle de se recombinaison, recombinaison qui anéantirait la photosynthèse en transformant simplement et inutilement l'énergie solaire en chaleur. Ce processus de séparation de charges se produit plusieurs fois. PSII a donc la capacité d'accumuler quatre trous sur un cluster de manganèse et de calcium (figure 1b), où ils se combinent pour transformer deux molécules d'eau en oxygène moléculaire,  $\text{O}_2$ , qui s'échappe dans l'atmosphère et qui est celui que nous respirons. À l'autre bout, les électrons parcourent un long trajet (on parle de chaîne de transfert d'électrons) pour atteindre et transformer leurs cibles : soit d'autres molécules d'eau pour les convertir en  $\text{H}_2$ , soit des molécules de  $\text{CO}_2$  pour les convertir en molécules carbonées (1 kg de  $\text{CO}_2$  conduit à 0,6 kg de biomasse en moyenne).

Le rendement théorique d'un tel processus photosynthétique avec les photosystèmes des organismes optimisés au cours de l'évolution ne dépasse pas 10 % et le rendement réel peut être beaucoup plus faible, de l'ordre de 1 % pour les plantes et de 4-5 % pour les microalgues les plus efficaces. Même si ces rendements sont particulièrement faibles, ils sont évidemment compensés par la quantité massive d'énergie solaire qui inonde la planète. De sorte que sur une puissance solaire de 100 000 TW, la biomasse produite stocke une puissance de 100 TW, soit plus de six fois la puissance consommée par l'humanité (16 TW).

Néanmoins, ce sont ces considérations de rendement qui continuent à laisser planer des doutes sur l'avenir des biocarburants. Il y a en effet de plus en plus d'opinions négatives sur cette stratégie des biocarburants. On peut citer l'article de H. Michel, prix Nobel de chimie, intitulé « The nonsense of the biofuels » [6]. La raison en est clairement le faible rendement de la photosynthèse naturelle et l'étendue des surfaces nécessaires à la culture des plantes et des algues pour des productions massives de carburants. Pour le transport de véhicules, un petit calcul, basé sur les rendements connus des différentes technologies, montre que

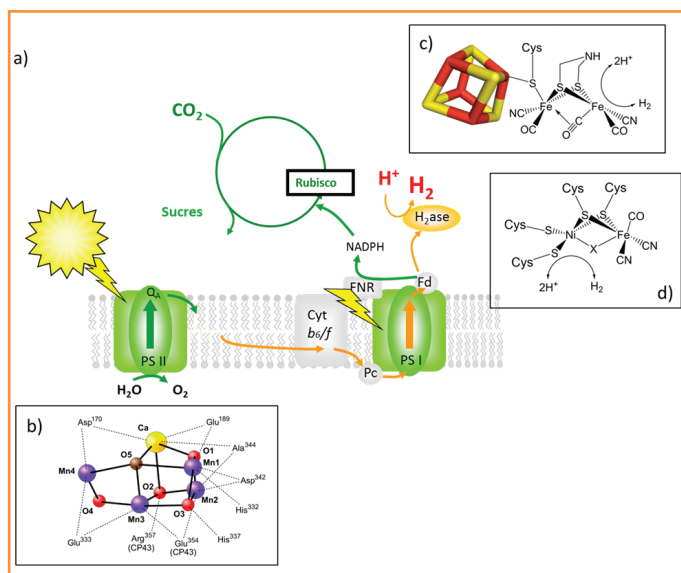


Figure 1 - a) Schéma de la photosynthèse naturelle : les photons solaires sont captés par les photosystèmes, PSII et PSI, et créent une séparation de charges. Les trous servent à oxyder l'eau en  $\text{O}_2$  tandis que les électrons excités réduisent les protons en  $\text{H}_2$  ou le  $\text{CO}_2$  en sucres par exemple. b) Site actif du cluster  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  du photosystème II (PSII). c) Structure du site actif d'une hydrogénase ( $\text{H}_2$ ase) de la classe des  $[\text{FeFe}]\text{-H}_2$ ase. d) Structure du site actif d'une  $[\text{NiFe}]\text{-H}_2$ ase.

l'énergie produite par unité de surface est 500 fois (!) plus faible dans le scénario « Soleil-biocarburant-moteur à combustion » que dans le scénario « Soleil-photovoltaïque-batterie-moteur électrique ». De toute façon, toutes les études prospectives montrent qu'en 2050 une part encore très importante du transport sera assurée par les carburants fossiles, la part de l'électricité, de l'hydrogène et des biocarburants restant minoritaire.

## La photosynthèse artificielle

Dans le contexte de la transition énergétique et de la recherche de méthodes de stockage de l'énergie solaire, on comprend que ce processus naturel de la photosynthèse, malgré ses rendements limités, constitue une source d'inspiration unique pour les chimistes. Représentant un énorme défi sur le plan fondamental, à cause de la complexité des réactions mises en œuvre, à la fois photochimiques, électrochimiques et catalytiques, la « photosynthèse artificielle » ouvre des perspectives uniques en matière de stockage d'énergie. Ces recherches sont déjà bien avancées mais ne déboucheront sur des dispositifs de production à grande échelle que beaucoup plus tard.

De manière générale, un système photosynthétique artificiel, représenté ici par une cellule photoélectrochimique (figure 2), doit être capable :

- d'absorber des photons, idéalement dans le spectre visible (représentant 40 % de l'énergie solaire incidente), à l'aide de photosensibilisateurs synthétiques, du type des photosensibilisateurs utilisés par la nature, ou de matériaux semi-conducteurs solides ;
- de convertir l'énergie de ce photon en potentiel électrochimique par un processus de séparation de charges photo-induit ;
- d'utiliser ce potentiel électrochimique pour oxyder l'eau et réduire les protons ou le  $\text{CO}_2$  ;

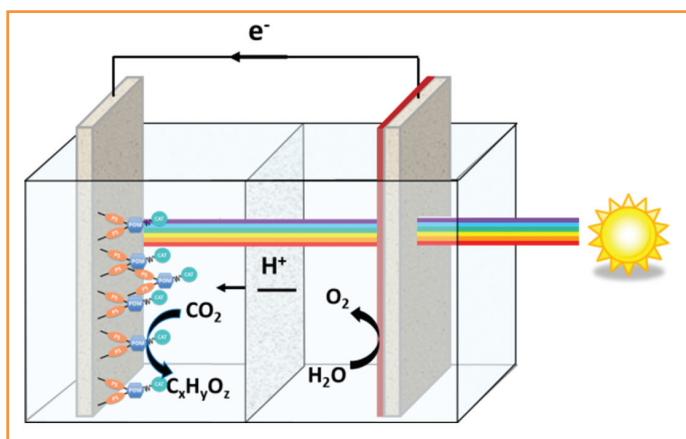


Figure 2 - Schéma d'une cellule photoélectrochimique : à droite, la photoanode qui avec l'aide d'un semi-conducteur convertit l'eau en oxygène ; à gauche, la cathode qui réduit le  $\text{CO}_2$  en carburants.

- de catalyser efficacement et sélectivement ces réactions qui sont des processus, par nature, multiélectroniques, donc cinétiquement lents.

L'un des problèmes, parmi d'autres, à résoudre est l'utilisation, pour le développement de ces photosensibilisateurs, semi-conducteurs et catalyseurs, de métaux non nobles (comme le fer, le cobalt, le nickel, le manganèse ou le cuivre) à la place des métaux nobles (platine, or, ruthénium, rhodium, iridium), peu abondants et très chers, généralement utilisés dans les dispositifs technologiques actuels (pile à hydrogène, etc.).

Il existe à ce jour une grande variété de tels systèmes photosynthétiques artificiels décrits dans la littérature, sans qu'il soit possible d'identifier avec certitude celui qui aboutira à une application technologique viable [7]. Celui qui a le mieux popularisé cette stratégie, en développant le concept de « feuille artificielle », est le professeur Daniel Nocera, à l'Université de Harvard aux États-Unis. Pour la première fois, il a mis au point une cellule photoélectrochimique, à base de métaux non nobles, qui transforme, par simple éclairage solaire, de l'eau en oxygène et en hydrogène, avec un rendement de 4,7 %, comparable aux meilleures microalgues [8]. À la photoanode, la collecte de l'énergie solaire se fait à l'aide d'un semi-conducteur à base de silicium et l'oxydation de l'eau est assistée par un catalyseur à base d'oxyde de cobalt. Les électrons « énergétiques » éjectés de l'eau sont récupérés à la cathode où un alliage de nickel, de molybdène et de zinc catalyse la réduction de l'eau en hydrogène.

Les difficultés sont encore plus grandes en ce qui concerne la transformation du  $\text{CO}_2$ , un sujet sur lequel notre laboratoire consacre tous ses efforts [9]. En effet, la molécule de  $\text{CO}_2$  est particulièrement stable, ce qui impose des énergies considérables. Ceci explique que les dispositifs actuels travaillent avec des surtensions supérieures à 500 mV. D'autre part, son activation peut conduire à une multitude de produits, ce qui pose la question critique de la sélectivité des catalyseurs et des systèmes à utiliser. Enfin, la présence d'eau, réactif nécessaire, conduit également à la formation d'hydrogène, qu'il faut éviter. Nous développons par exemple actuellement des électrodes à base de cuivre, nanostructurées grâce à la mise au point de méthodes innovantes, qui ont l'avantage de transformer le  $\text{CO}_2$  presque exclusivement en acide formique, un produit utilisé dans l'industrie chimique [10]. On peut penser que les recherches actuelles conduiront assez rapidement à des dispositifs qui transforment le  $\text{CO}_2$

en molécules aussi simples que le monoxyde de carbone (CO), l'acide formique (HCOOH), le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ou enfin le méthane et des hydrocarbures plus complexes.

Il y a une autre façon d'envisager, encore plus simplement, la photosynthèse artificielle. Il s'agit dans une première étape d'utiliser, classiquement, des panneaux photovoltaïques pour transformer l'énergie solaire en électricité, puis d'injecter dans un second temps cette électricité dans un électrolyseur. Ce schéma, avec deux dispositifs séparés, est plus simple en pratique pour les raisons suivantes. D'une part, il n'est plus nécessaire de mettre au point des photoélectrodes, assez complexes à optimiser. Les réactions se produisent, dans l'électrolyseur, sur des électrodes classiques : une anode, pour l'oxydation de l'eau, et une cathode, pour la transformation de l'eau en hydrogène ou du  $\text{CO}_2$  en molécules carbonées. D'autre part, tous ces dispositifs, panneaux photovoltaïques et électrolyseurs, existent et font l'objet de toutes les attentions depuis longtemps. Il n'est donc pas question de les réinventer. Il convient surtout de profiter des améliorations apportées continuellement aux performances de ces technologies (rendement, stabilité, durabilité, recyclabilité...), de les développer à une plus grande échelle et également d'en diminuer le coût, notamment à travers la mise au point de catalyseurs à base de métaux non nobles. Avec un système photovoltaïque présentant un rendement de 25 % et un électrolyseur fonctionnant avec un rendement de 80 %, ce qui est envisageable, un rendement global de 20 % peut être espéré, bien supérieur à ceux de la photosynthèse naturelle. Aujourd'hui, on peut déjà atteindre des rendements de l'ordre de 7 % (rapport entre énergie chimique formée et énergie solaire utilisée) pour la conversion du  $\text{CO}_2$  en CO, cependant en utilisant des catalyseurs à base d'oxyde d'iridium pour l'anode et de platine pour la cathode [11].

Avec de tels dispositifs, on peut donc imaginer un monde nouveau dans lequel chacun, à l'échelle d'une maison, d'un quartier ou d'un village, pourra, de façon autonome, produire le carburant nécessaire à son fonctionnement de tous les jours. Prenons l'exemple d'une maison française consommant 6 700 kWh/an ou 18 kWh/jour d'électricité (qui est la valeur moyenne de la consommation électrique en France), possédant sur son toit des panneaux photovoltaïques pour l'alimentation en électricité. Le stockage des excès d'énergie (obtenus les jours de grand soleil) se fait dans la cave, grâce à un électrolyseur qui convertit l'eau en oxygène et en hydrogène conservés dans des bonbonnes. Cette énergie chimique est utilisée la nuit ou les jours de pluie, grâce à une pile à combustible ou pile à hydrogène, dans la cave également, qui la convertit en électricité pour les besoins de la maison. Les calculs montrent qu'avec seulement 55 m<sup>2</sup> de panneaux, en électrolysant seulement 2,5 litres d'eau par jour qui produit 0,5 kg d'hydrogène par jour, on satisfait les besoins en électricité de cette maison [12]. Évidemment pour des maisons ou des villages moins consommateurs, qu'on trouve dans des régions pauvres du monde, on peut penser que ces technologies, lorsqu'elles seront moins coûteuses (il faudrait pouvoir réduire le coût global du système d'un facteur 4 au moins !) et donc accessibles, permettront enfin à ces populations d'améliorer leurs conditions de vie, grâce à l'énergie solaire dont elles ne manquent pas.

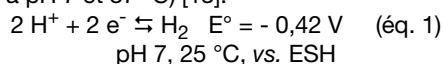
## Des enzymes aux catalyseurs bioinspirés

Au-delà du processus général, certains composants des systèmes de photosynthèse artificielle peuvent être

spécifiquement bioinspirés. C'est le cas notamment des catalyseurs. De tels catalyseurs bioinspirés présentent de nombreux avantages. Faciles à synthétiser et peu coûteux à produire à grande échelle car ils ne renferment généralement pas de métaux nobles ou rares (Pt, Pd, Ir, Rh ou Ru), ils peuvent, contrairement aux enzymes dont ils s'inspirent, être utilisés dans de nombreux solvants organiques ou même dans l'eau pour certains et dans une grande gamme de température ou de pression. Ils sont également moins sensibles à l'oxydation à l'air. Parmi les inconvénients, les catalyseurs bioinspirés sont souvent moins actifs, moins stables et moins sélectifs que les enzymes. Solubles, ils souffrent également d'un problème récurrent, à savoir celui de leur intégration dans un procédé technologique. Ainsi, la découverte d'un catalyseur moléculaire prometteur pour une application industrielle appelle souvent son greffage sur un matériau insoluble.

### Les hydrogénases

Ces métalloenzymes catalysent la réduction des protons en hydrogène et l'oxydation de l'hydrogène (éq. 1) en fonctionnant au potentiel standard du couple  $H^+/H_2$  sans aucune surtension électrochimique (c'est-à-dire sans nécessiter plus d'énergie que celle strictement requise par la thermodynamique) et avec une grande efficacité (une enzyme hydrogénase produit de 1 500 à 9 000 molécules d'hydrogène par seconde à pH 7 et 37 °C) [13].



Déposées sur des électrodes, elles fonctionnent de façon réversible, ce qui permet d'envisager des dispositifs (électrolyseurs et piles à combustible) utilisant des bioélectrodes à base d'hydrogénases. Il existe deux types d'hydrogénases, en fonction de la nature de leur site actif (figure 1c-d). La première famille contient un site à fer binucléaire. L'un de ces atomes de fer est couplé à un centre [4Fe-4S] par un ligand cystéine commun, tandis qu'un pont dithiolate, une dithiométhylamine dont l'atome d'azote joue un rôle catalytique essentiel pour le transfert des protons, relie les deux atomes de fer (figure 1c). La seconde famille contient un centre hétérobinucléaire, avec un atome de nickel et un atome de fer (figure 1d). Enfin, dans tous ces systèmes, une chaîne de clusters fer-soufre assure le contact électrique entre le site actif et la surface de la protéine où viennent réagir des accepteurs ou des donneurs d'électrons.

Les performances de ces sites actifs ainsi que leur relative simplicité ont conduit au cours des quinze dernières années de nombreux chimistes à synthétiser des complexes mimant leur structure [14]. Certains peuvent être remarquablement actifs. L'un des systèmes synthétiques bioinspirés les plus performants est le matériau à base de nickel mis au point avec V. Artero en 2009 (figure 3) [15]. Il s'agit d'un complexe diphosphine de nickel attaché à des nanotubes de carbone qui présente des caractéristiques structurales et fonctionnelles proches de celles du site actif naturel des hydrogénases [15]. En particulier, sur le ligand un atome d'azote pour l'échange de protons, comme celui de la dithiométhylamine dans l'enzyme, est essentiel à l'activité tandis que les nanotubes de carbone, mimant la chaîne de clusters fer-soufre dans l'enzyme, assurent la conduction électrique à « longue » distance.

Depuis, les travaux de V. Artero ont permis d'améliorer considérablement ce catalyseur pour en faire un matériau dont les performances se rapprochent de celles du platine

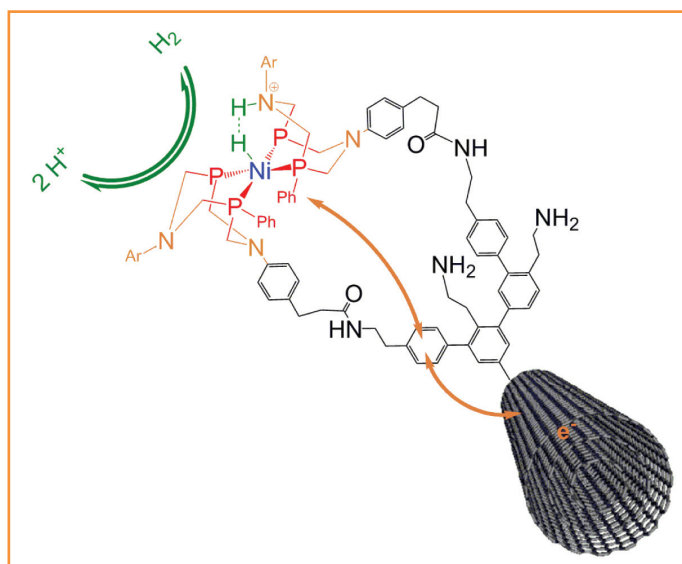
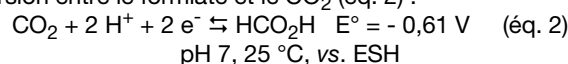


Figure 3 - Représentation schématique d'un matériau catalytique issu du greffage d'un complexe bioinspiré de nickel sur un nanotube de carbone.

[16]. Il a également été utilisé pour construire la première pile à hydrogène sans métaux nobles [17].

### Les formiate-déshydrogénases

Ces métalloenzymes bactériennes catalysent l'interconversion entre le formiate et le  $CO_2$  (éq. 2) :



Certaines formiate-déshydrogénases (FDH) ont dans leur site actif un atome de molybdène, évoluant entre les états redox Mo(IV) et Mo(VI), complexé par un ligand très particulier à fonction dithiolène, la molybdoptérine (figure 4). D'autres FDH contiennent du tungstène à la place du molybdène.

En 2008, J. Hirst à Cambridge en Angleterre a pour la première fois utilisé une FDH, issue d'une bactérie anaérobie, *Syntrophobacter fumaroxidans*, comme matériau d'électrode pour l'électroréduction du  $CO_2$  [18]. Adsorbée à la surface d'une électrode de graphite, l'enzyme se comporte comme un remarquable électrocatalyseur, fonctionnant à l'équilibre thermodynamique. Les réactions à l'électrode se font avec des vitesses importantes (supérieures à tous les catalyseurs

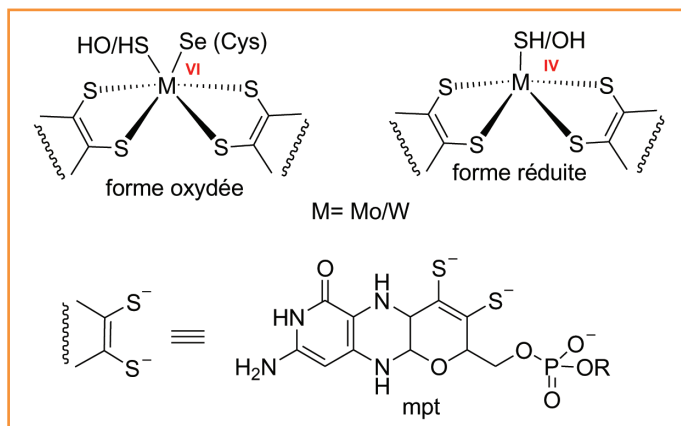


Figure 4 - Structure du site actif des formiate-déshydrogénases (mpt : ligand molybdoptérine).



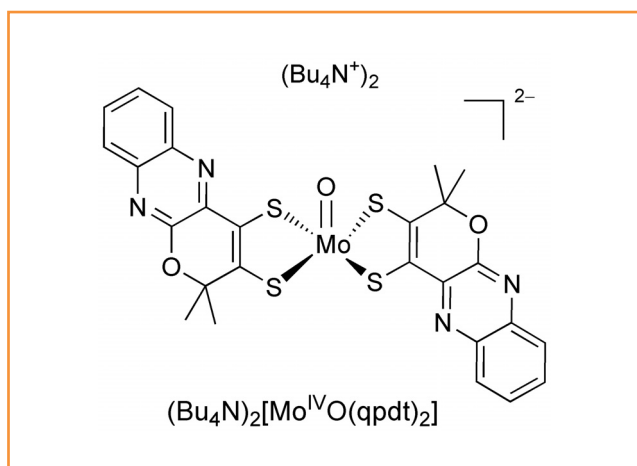


Figure 5 - Structure d'un complexe dithiolène de molybdène, mimant le site actif des formiate-déshydrogénases.

moléculaires testés dans les mêmes conditions) et des rendements faradiques de 100 %. Dans des conditions d'électrolyse, la réaction est très sélective, ne produisant que de l'acide formique (40 000 cycles catalytiques par heure et par enzyme adsorbée à pH 6,0 avec un potentiel de - 0,8 V vs. ESH, 25 °C). Ce résultat ouvre des perspectives pour le développement de bioélectrodes, même si la complexité, la fragilité et le coût de production de ces enzymes constituent évidemment de sérieux handicaps.

Par ailleurs, il permet d'envisager la préparation de catalyseurs biomimétiques et bioinspirés à base de molybdène et de tungstène et de ligands dithiolènes mimant le ligand naturel. C'est l'approche que nous suivons au laboratoire depuis peu. Pour la première fois, nous avons préparé un complexe bis-dithiolène de molybdène bioinspiré, présentant des caractéristiques structurales très proches de celles des sites actifs des FDH (figure 5) [19]. Même si ce complexe ne catalyse pas la réduction du CO<sub>2</sub>, il présente d'excellentes activités de catalyseur pour l'électroréduction des protons en hydrogène [20]. Ces travaux ouvrent la voie vers de nouveaux catalyseurs pour des réactions multielelectroniques et multi-protoniques complexes.

## Conclusion

Depuis F. Wöhler, qui réalisa la première synthèse de l'urée, pour le chimiste, reproduire un morceau de la matière vivante, en quelque sorte reconstruire un fragment de vie, ou plutôt d'une autre vie, puisqu'en effet la chimie bioinspirée nous emmène dans des mondes matériels que le monde vivant n'a pas explorés ou n'a pas retenus, est une source de bonheur inégalé. Avec la photosynthèse artificielle, il s'agit de saisir, maîtriser l'énergie solaire et l'enfermer dans nos moteurs, nos maisons et nos usines. Il faudra réussir ce projet en moins de temps que ne l'a fait la nature vivante, qui a mis des milliards d'années pour transformer la lumière qui nous inonde en carburants cellulaires.

## Références

- [1] Fontecave M., Editorial: Sustainable chemistry for energizing the planet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(24), p. 6946.
- [2] Grand D., Le Brun C., Vidil R., *Realistic Energy*, **2015**, www.realisticenergy.info
- [3] Tran P.D., Artero V., Fontecave M., Water electrolysis and photoelectrolysis on electrodes engineered using biological and bio-inspired molecular systems, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3(6), p. 727.
- [4] Andreiadis E.S., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Artificial photosynthesis: from molecular catalysts for light-driven water splitting to photoelectrochemical cells, *Photochem. Photobiol.*, **2011**, 87(5), p. 946.
- [5] Faunce T., Styring S., Wasielewski M.R., Brudvig G.W., Rutherford A.W., Messinger J., Lee A.F., Hill C.L., deGroot H., Fontecave M. et al., Artificial photosynthesis as a frontier technology for energy sustainability, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6(4), p. 1074.
- [6] Michel H., Editorial: The nonsense of biofuels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(11), p. 2516.
- [7] 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.
- [8] Reece S.Y., Hamel J.A., Sung K., Jarvi T.D., Esswein A.J., Pijpers J.J.H., Nocera D.G., Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and Earth-abundant catalysts, *Science*, **2011**, 334(6056), p. 645.
- [9] Elgrishi N., Artero V., Fontecave M., Activation du dioxyde de carbone : enzymes, catalyseurs bioinspirés et photosynthèse artificielle, *L'Act. Chim.*, **2013**, 371-372, p. 95.
- [10] Huan T.N., Andreiadis E.S., Heidkamp J., Simon P., Derat E., Cobo S., Royal G., Bergmann A., Strasser P., Dau H. et al., From molecular copper complexes to composite electrocatalytic materials for selective reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(7), p. 3901.
- [11] Schreier M., Curvat L., Giordano F., Steier L., Abate A., Zakeeruddin S.M., Luo J., Mayer M.T., Grätzel M., Efficient photosynthesis of carbon monoxide from CO<sub>2</sub> using perovskite photovoltaics, *Nat. Commun.*, **2015**, 6, p. 7326.
- [12] Artero V., Guillet N., Fruchart D., Fontecave M., L'hydrogène : une énergie propre pour demain ? *Pour la Science*, **2011**, 405.
- [13] Lubitz W., Ogata H., Rüdiger O., Reijerse E., Hydrogenases, *Chem. Rev.*, **2014**, 114(8), p. 4081.
- [14] Simmons T.R., Berggren G., Bacchi M., Fontecave M., Artero V., Mimicking hydrogenases: from biomimetics to artificial enzymes, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 270-271, p. 127.
- [15] Le Goff A., Artero V., Jusselme B., Phong D.T., Guillet N., Métayé R., Fihri A., Palacin S., Fontecave M., From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H<sub>2</sub> production and uptake, *Science*, **2009**, 326(5958), p. 1384.
- [16] Huan T.N., Jane R.T., Benayad A., Guetaz L., Tran P.D., Artero V., Bio-inspired noble metal-free nanomaterials approaching platinum performances for H<sub>2</sub> evolution and uptake, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9(3), p. 940.
- [17] Tran P.D., Morozan A., Archambault S., Heidkamp J., Chenevier P., Dau H., Fontecave M., Martinent A., Jusselme B., Artero V., A noble metal-free proton-exchange membrane fuel cell based on bio-inspired molecular catalysts, *Chem. Sci.*, **2015**, 6(3), p. 2050.
- [18] Reda T., Plugge C.M., Abram N.J., Hirst J., Reversible interconversion of carbon dioxide and formate by an electroactive enzyme, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2008**, 105(31), p. 10654.
- [19] Porcher J.-P., Fogeron T., Gomez-Mingot M., Chamoreau L.-M., Li Y., Fontecave M., Synthesis and reactivity of a bio-inspired dithiolene ligand and its Mo oxo complex, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(13), p. 4447.
- [20] Porcher J.-P., Fogeron T., Gomez-Mingot M., Derat E., Chamoreau L.-M., Li Y., Fontecave M., A bio-inspired molybdenum complex as a catalyst for the photo- and electroreduction of protons, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(47), p. 14090.



M. Fontecave

**Marc Fontecave** (auteur correspondant) est professeur au Collège de France (Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques)\*, président de la Fondation du Collège de France et membre de l'Académie des sciences.



M. Gomez-Mingot

**Maria Gomez-Mingot** est ingénieure de recherche au Collège de France, Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques\*.

\* Collège de France, Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques, 11 place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris Cedex 05. Courriel : marc.fontecave@college-de-france.fr