

# L'hydrogène

## De la catalyse bioinspirée à la construction de (photo)électrodes moléculaires

Nicolas Queyriaux, Jean-François Lefebvre, Vincent Artero et Murielle Chavarot-Kerlidou

**Résumé** Exploiter des ressources naturelles abondantes, telles que l'eau et le Soleil, pour fabriquer des carburants est l'un des grands défis à relever dans le contexte de la transition énergétique. Dans ce cadre, les chimistes moléculaires puisent leur inspiration dans la Nature afin de développer des catalyseurs et des systèmes photocatalytiques efficaces pour produire de l'hydrogène. L'intégration de ces derniers dans des dispositifs fonctionnels est aujourd'hui émergente.

**Mots-clés** Hydrogène, catalyse bioinspirée, photosynthèse, (photo)électrodes.

**Abstract** **Hydrogen: from bioinspired catalysis to the construction of molecular (photo)electrodes** The production of fuels from sustainable and abundant sources, such as sunlight and water, is one of the biggest challenges of the 21<sup>st</sup> century to set up a novel energetic scenario. In this context, molecular chemists find inspiration in Nature to develop efficient H<sub>2</sub>-evolving catalysts and photocatalytic systems. The first functional devices based on the latter are today emerging.

**Keywords** Hydrogen, bioinspired catalysis, photosynthesis, (photo)electrodes.

Dans le contexte actuel de développement d'un nouveau mix énergétique, la production d'hydrogène par des approches de chimie bioinspirée et de photosynthèse artificielle [1] (voir l'article de M. Fontecave et M. Gomez-Mingot p. 46) fait l'objet de recherches intensives depuis une dizaine d'années de par le monde, et en particulier par les chimistes moléculaires grenoblois [2].

### Catalyseurs de cobalt pour la production d'hydrogène

Depuis plusieurs années, les chercheurs s'inspirent des enzymes hydrogénases pour élaborer de nouveaux catalyseurs moléculaires de production d'hydrogène, sans platine, mais à base de métaux peu coûteux et abondants dans la nature. Bien que le cobalt n'ait pas de pertinence biologique pour la production d'hydrogène, ce métal s'est révélé particulièrement efficace pour le développement de catalyseurs efficaces et stables [3]. L'activité photocatalytique d'une première génération de catalyseurs de cobalt, à base de ligands glyoxime (appelés cobaloximes, *figure 1*), a été initialement décrite par le groupe de J.-M. Lehn en 1983 [4]. Ces complexes pseudo-macrocycliques ont fait l'objet de nombreuses études depuis une dizaine d'années, pour leurs propriétés électrocatalytiques mais aussi en combinaison avec des photosensibilisateurs variés [3].

Cette sphère de coordination souffre néanmoins d'une stabilité limitée en milieu aqueux acide. C'est pourquoi notre groupe a choisi d'évaluer les propriétés d'une autre famille de complexes de cobalt, à base de ligands diimine-dioxime [5]. Cette stratégie s'est révélée efficace puisque les catalyseurs diimine-dioxime de cobalt (*figure 1*) se sont révélés tout aussi

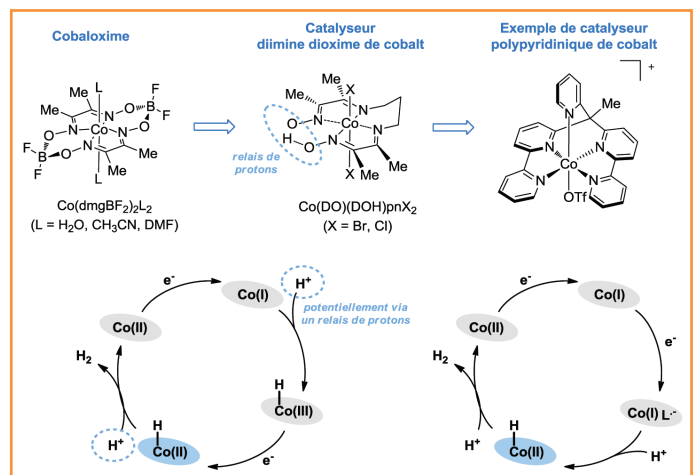


Figure 1 - Catalyseurs moléculaires de réduction des protons à base de cobalt et mécanismes catalytiques associés.

actifs et plus stables en conditions électrocatalytiques, grâce à l'effet chélate du ligand tétradente. Il a été en particulier montré que le pont bis-oximate jouait le rôle de relais de protons, selon un mécanisme similaire à celui rencontré dans les enzymes hydrogénases, diminuant ainsi la surtension requise pour la réduction des protons. Cette deuxième génération de catalyseurs a trouvé elle aussi des applications en photocatalyse de production d'H<sub>2</sub> [6].

L'optimisation de ces systèmes catalytiques passe tout d'abord par le décryptage de leur mécanisme catalytique via des études d'électrocatalyse, avec le support de calculs DFT [7]. Ainsi, pour ces deux premières générations de

catalyseurs, il est aujourd'hui communément admis que l'intermédiaire actif est un hydrure de cobalt(II), Co(II)-H. Le mécanisme implique une séquence de transferts d'électrons et de protons au centre catalytique : un dérivé réduit Co(I) est tout d'abord généré ; cet intermédiaire hautement nucléophile réagit avec un proton pour former un premier hydrure de cobalt(III), Co(III)-H. Il est ensuite nécessaire de le réduire en Co(II)-H pour initier une nouvelle étape de protonation, libérant ainsi H<sub>2</sub> (figure 1). La caractérisation des intermédiaires réactionnels impliqués dans ce cycle catalytique est une autre facette de ces études. Par exemple, les techniques d'absorption des rayons X résolues en temps apportent des informations précises sur le degré d'oxydation et la coordination du centre métallique à différents stades du cycle catalytique [8].

Les recherches s'orientent aujourd'hui vers la conception de ligands polypyridiniques plus robustes (figure 1, droite). Remplacer les fonctions imines ou oximes par des pyridines confère en effet au catalyseur une stabilité accrue vis-à-vis des phénomènes de dégradation identifiés précédemment, telle l'hydrogénation des ligands. Les premiers catalyseurs de troisième génération sont ainsi apparus dans la littérature en 2010 et ont depuis prouvé leur efficacité [9]. La présence de groupements redox-actifs dans la sphère de coordination du cobalt, bipyridine typiquement, permet aussi de mettre en œuvre de nouveaux mécanismes catalytiques assistés par le ligand, impliquant un dérivé qui peut être formellement décrit comme un complexe de Co<sup>0</sup>, mais où un équivalent réducteur est stocké sur le ligand et qui est ainsi accessible à un potentiel plus favorable. Sa protonation conduit alors à l'intermédiaire actif Co(II)-H (figure 1, droite).

### De la molécule au matériau actif en milieu aqueux : construction rationnelle de (photo)électrodes par une approche moléculaire

Les connaissances acquises sur les cobaloximes et les complexes diimine-dioxime de cobalt ont récemment permis leur intégration dans de premiers dispositifs électrocatalytiques et photo-électrocatalytiques. Le greffage covalent du catalyseur diimine-dioxime de cobalt sur une électrode en nanotubes de carbone a ainsi été réalisé dans notre groupe par une approche convergente, reposant sur une étape de cycloaddition de Huisgen (figure 2). L'activité catalytique en milieu aqueux tamponné de ce nanomatériau s'avère extrêmement stable sur le long terme, l'hétérogénéisation du catalyseur moléculaire renforçant sa robustesse [10].

Les cobaloximes ont, quant à elles, été assemblées avec des photosensibilisateurs moléculaires et immobilisées sur oxyde de nickel (semi-conducteur de type p) [11]. Les activités photo-électrocatalytiques obtenues sont prometteuses et témoignent de la faisabilité de cette approche moléculaire. L'optimisation de ces premiers dispositifs nécessite cependant une compréhension fine des différents paramètres (structuraux, électroniques, cinétiques) contrôlant leur efficacité. La démarche que nous avons entreprise est basée sur une analyse comparative mettant en jeu : *i*) la nature et la structuration de l'oxyde conducteur constituant le matériau d'électrode ; *ii*) la nature du photosensibilisateur et son mode de greffage ; *iii*) le catalyseur de cobalt ; et *iv*) le mode d'assemblage des deux partenaires (covalent vs co-greffage ; figure 3, haut). Pour cela, des photo-électrodes modèles sont préparées par sensibilisation de différents films d'oxydes

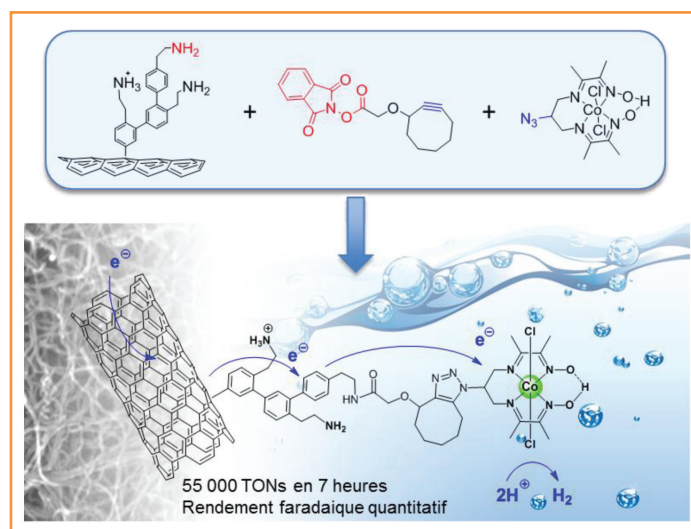


Figure 2 - Ingénierie moléculaire mise en œuvre pour la construction d'une cathode de production d'hydrogène active en milieu aqueux.

conducteurs transparents par des photosensibilisateurs variés, colorants organiques ou complexes de ruthénium photoactifs [12]. Leurs propriétés photo-électrochimiques sont ensuite évaluées dans des conditions aqueuses pertinentes pour la catalyse [12]. Ainsi, sous irradiation dans le visible, des photocourants cathodiques sont générés en tampon acétate à pH 4,5 (pH d'activité du catalyseur diimine-dioxime de cobalt), en présence d'un accepteur d'électrons irréversible en solution, le complexe [Co<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> (figure 3, bas). L'intensité de ces photocourants témoigne de l'efficacité des différents transferts d'électrons initiés après excitation du photosensibilisateur greffé.

Nous nous investissons en parallèle dans la synthèse de complexes hétéroleptiques de ruthénium fonctionnalisés à la fois pour un greffage stable (quatre fonctions de greffage phosphonates) et pour un couplage covalent avec un catalyseur de cobalt, ou possédant des propriétés optimisées pour la stratégie de co-greffage, par exemple ce complexe polypyridinique de ruthénium comportant un ligand dipyrrophenazine (figure 3, bas).

Dans une autre approche inspirée de la photosynthèse, l'introduction de sites pouvant stocker transitoirement les électrons au cours du processus photo(électro)catalytique est aujourd'hui abordée [2]. Cette propriété de photo-accumulation de charge [13] permet de mettre en synergie la nature mono-électronique de l'état de séparation de charge photo-induit avec un processus catalytique multiélectronique concerté, tel que la réduction à deux électrons des protons en H<sub>2</sub>, et pourrait s'avérer stratégique pour optimiser l'activité de ces dispositifs.

### Conclusion

Le développement de systèmes électro- et photocatalytiques de production d'hydrogène par des approches de chimie bioinspirée et de photosynthèse artificielle est un domaine de recherche en plein essor. La mise au point de catalyseurs pour les réactions multiélectroniques, l'élaboration de photosensibilisateurs moléculaires incorporant des sites de stockages d'équivalents redox ou l'immobilisation de ces espèces sur des (photo)électrodes sont autant d'aspects qui illustrent combien l'ingénierie moléculaire peut être mise à profit dans un cadre pluridisciplinaire, où l'interface avec

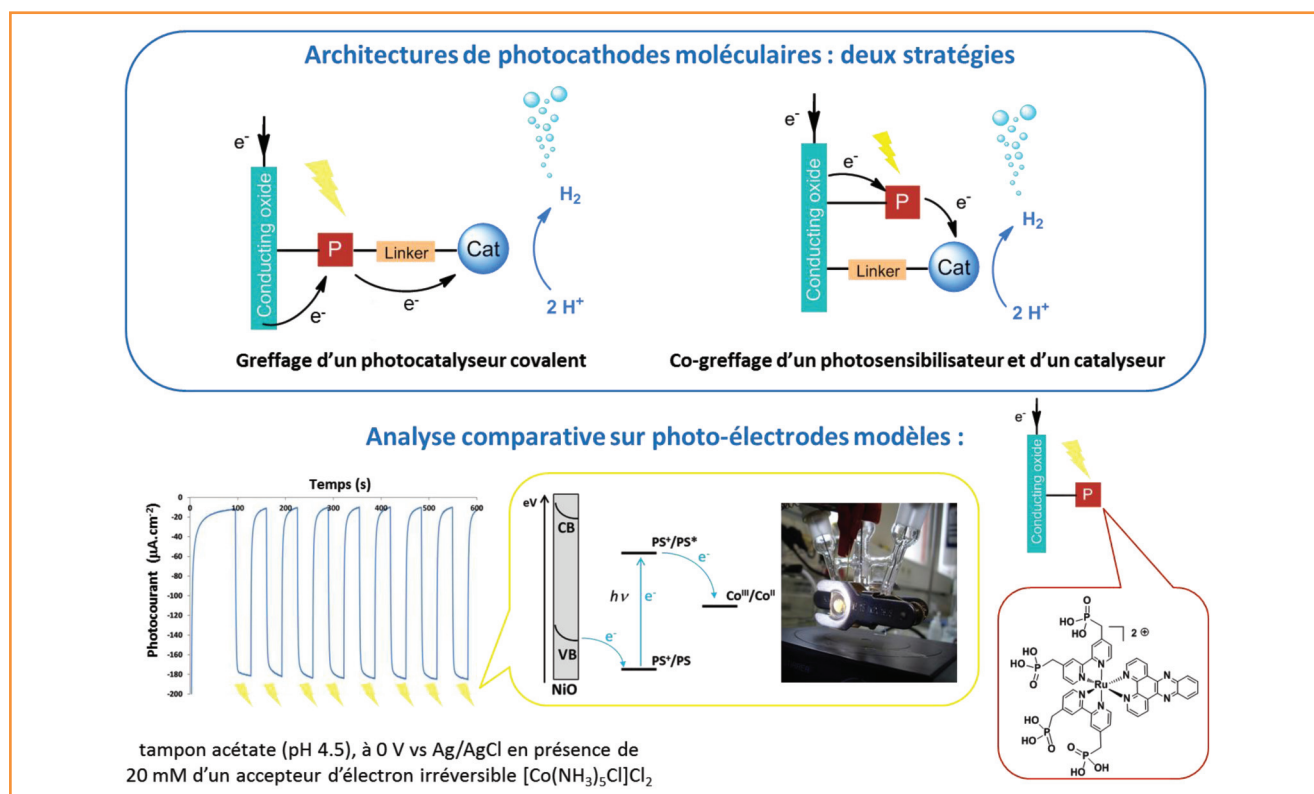


Figure 3 - Représentation schématique des architectures de photocathodes moléculaires de production d'hydrogène décrites dans la littérature (haut) ; évaluation des propriétés photo-électrochimiques de photo-électrodes modèles développées dans notre équipe (bas).

d'autres expertises (spectroscopistes, théoriciens, chimistes des matériaux...) est essentielle.

Les auteurs remercient le LabEx Arcane (ANR-11-LABX-0003-01) pour son soutien via son axe de recherches en chimie bioinspirée, le programme européen COST CM1202 « Perspect-H<sub>2</sub>O », ainsi que tous les collaborateurs impliqués dans ces projets.

## Références

- 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.
- Laboratoire d'excellence (Labex) « Arcane, une chimie bio-motivée », www.labex-arcane.fr
- Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Splitting water with cobalt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 7238.
- Hawecker J., Lehn J.-M., Ziessel R., Efficient homogeneous photochemical hydrogen generation and water reduction mediated by cobaloxime or macrocyclic cobalt complexes, *New J. Chem.*, **1983**, 7, p. 271.
- Kaeffer N., Chavarot-Kerlidou M., Artero V., Hydrogen evolution catalyzed by cobalt diimine-dioxime complexes, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, p. 1286.
- Probst B., Guttentag M., Rodenberg A., Hamm P., Alberto R., Photocatalytic H<sub>2</sub> production from water with rhenium and cobalt complexes, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, p. 3404; Zhang P., Jacques P.-A., Chavarot-Kerlidou M., Wang M., Sun L., Fontecave M., Artero V., Phosphine coordination to a cobalt diimine-dioxime catalyst increases stability during light-driven H<sub>2</sub> production, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, p. 2115.
- Solis B.H., Hammes-Schiffer S., Theoretical analysis of mechanistic pathways for hydrogen evolution catalyzed by cobaloximes, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, p. 11252; Bhattacharjee A., Andreiadis E.S., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Field M.J., Artero V., A computational study of the mechanism of hydrogen evolution by cobalt(diimine-dioxime) catalysts, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, p. 15166.
- Smolentsev G., Guda A., Zhang X., Haldrup K., Andreiadis E.S., Chavarot-Kerlidou M., Canton S.E., Nachttegaal M., Artero V., Sundstrom V., Pump-flow-probe X-ray absorption spectroscopy as a tool for studying intermediate states of photocatalytic systems, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, p. 17367; Smolentsev G., Ceconi B., Guda A., Chavarot-Kerlidou M., van Bokhoven J.A., Nachttegaal M., Artero V., Microsecond X-ray absorption spectroscopy identification of CoI intermediates in cobaloxime-catalyzed hydrogen evolution, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, p. 15158.
- Queyriaux N., Jane, R.T., Massin J., Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Recent developments in hydrogen evolving molecular cobalt(II)-polypyridyl catalysts, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 304-305, p. 3; Zee D.Z., Chantarojsiri T., Long J.R., Chang C.J., Metal-polypyridyl catalysts for electro- and photochemical reduction of water to hydrogen, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, p. 2027.

- Andreiadis E.S., Jacques P.-A., Tran P.D., Leyris A., Chavarot-Kerlidou M., Jousset B., Matheron M., Pécaut J., Palacin S., Fontecave M., Artero V., Molecular engineering of a cobalt-based electrocatalytic nanomaterial for H<sub>2</sub> evolution under fully aqueous conditions, *Nat. Chem.*, **2013**, 5, p. 48.
- Collomb M.N., Fortage J., Photoélectrochimie, photocatalyse et énergie, *L'Act. Chim.*, **2015**, 400-401, p. 23.
- Hamd W., Chavarot-Kerlidou M., Fize J., Muller G., Leyris A., Matheron M., Courtin E., Fontecave M., Sanchez C., Artero V., Laberty-Robert C., Dye-sensitized nanostructured crystalline mesoporous tin-doped indium oxide films with tunable thickness for photoelectrochemical applications, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, p. 8217; Massin J., Bräutigam M., Kaeffer N., Queyriaux N., Field M.J., Schacher F.H., Popp J., Chavarot-Kerlidou M., Dietzek B., Artero V., Dye-sensitized PS-b-P2VP-templated nickel oxide films for photoelectrochemical applications, *Interface Focus*, **2015**, 5, p. 20140083.
- Pellegrin Y., Odobel F., Molecular devices featuring sequential photoinduced charge separations for the storage of multiple redox equivalents, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, p. 2578.



N. Queyriaux

J.-F. Lefebvre

V. Artero

M. Chavarot-Kerlidou

Nicolas Queyriaux a été doctorant, Jean-François Lefebvre a été postdoctorant, Vincent Artero est directeur de recherche, et Murielle Chavarot-Kerlidou (auteur correspondant) est chargée de recherche au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (LCBM)\*.

\* Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, UMR 5249, Université Grenoble Alpes/CNRS/CEA, CEA-Grenoble/BIG/CBM, Bat. K', 17 avenue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9.  
Courriels : vincent.artero@cea.fr ; murielle.chavarot-kerlidou@cea.fr