

Des enzymes aux catalyseurs bio-inspirés pour les piles à combustible sans métaux nobles

Résumé Le principe des piles à hydrogène est basé sur l'utilisation de catalyseurs de platine afin de produire de l'énergie électrique à partir de l'oxydation de l'hydrogène et de la réduction de l'oxygène. La rareté et donc le prix élevé de ce métal noble empêchent le déploiement de cette technologie à grande échelle. Dans la nature, des metalloenzymes possèdent des sites actifs plurinucléaires à base de centres cuivre, fer et nickel. Ces enzymes possèdent des performances catalytiques intrinsèques proches du platine. Dans ce domaine, la bioélectrochimie s'est en partie consacrée à l'étude de l'immobilisation et de la connexion électrique de ces enzymes aux propriétés électrocatalytiques exceptionnelles sur des nanomatériaux conducteurs. Par ailleurs, inspirés par les mécanismes enzymatiques d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène, de nouveaux catalyseurs moléculaires ont été synthétisés et greffés sur des nanomatériaux. Ces biocatalyseurs et les catalyseurs moléculaires bio-inspirés, à base de métaux non nobles, ont été intégrés dans des piles à hydrogène.

Mots-clés Piles à combustible, chimie bioinorganique, metalloenzymes, biomimétisme, nanotubes de carbone.

Abstract From enzymes to bio-inspired catalysts for noble-metal-free fuel cells

Conventional hydrogen fuel cells are based on platinum catalysts in order to efficiently produce electrical energy from hydrogen oxidation and oxygen reduction. The scarcity and correlated high price of this noble metal prevent hydrogen fuel cell to be deployed at a larger scale. In nature, several metalloenzymes possess multinuclear active sites based on copper, iron or nickel centers and they compete with platinum in terms of performances towards both hydrogen oxidation and oxygen reduction. Bioelectrochemistry has been dedicated to the study of the immobilization and wiring of these enzymes on conductive nanomaterials. Besides, inspired by the enzymatic mechanism, novel molecular catalysts have been synthesized and grafted on conductive nanomaterials. Biocatalysts and bio-inspired catalysts have both been integrated in noble-metal-free hydrogen fuel cells.

Keywords Fuel cells, bioinorganic chemistry, metalloenzymes, biomimeticism, carbon nanotubes.

Une économie basée sur l'hydrogène comme vecteur d'énergie peut représenter une alternative aux énergies fossiles. Cela passe par le développement de la production d'hydrogène par des énergies renouvelables, éolienne ou solaire par exemple, associée à la production d'énergie électrique par les piles à hydrogène. Le déploiement de ces technologies ne peut avoir lieu que si les matériaux qui les constituent sont abondants et peu chers. Bien qu'à l'heure actuelle l'hydrogène soit majoritairement issu du vaporeformage d'hydrocarbures, les stratégies futures, telles que la photosynthèse artificielle, envisagent l'utilisation de l'énergie solaire afin de produire H_2 à partir de l'électrolyse de l'eau [1]. Dans le développement des piles à combustible, la pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC : « proton exchange membrane fuel cell ») est activement étudiée en raison de sa simplicité, son fonctionnement à basse température et ses fortes densités de puissance. Le catalyseur présent aux électrodes de cette pile doit oxyder l'hydrogène à l'anode et réduire l'oxygène de l'air à la cathode (figure 1). Cependant, bien que le platine soit le catalyseur de choix pour réaliser ces réactions électrocatalytiques, c'est un métal onéreux car très peu abondant.

Plusieurs stratégies sont développées afin d'abaisser ou de supprimer l'emploi du platine, telles que l'utilisation d'alliages d'oxydes métalliques ou de matériaux composites à base de métaux non nobles, de carbone et d'azote. Nous avons, quant à nous, poursuivi une stratégie basée sur l'emploi de catalyseurs biologiques, les enzymes, et de catalyseurs moléculaires bio-inspirés de ces enzymes. Cette voie fait appel à la chimie bioinorganique, l'électrochimie et la chimie des matériaux et des nanomatériaux afin de comprendre

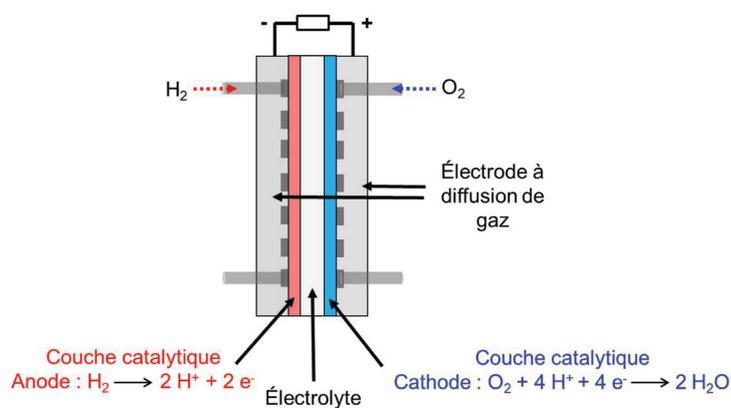


Figure 1 - Schéma simplifié d'une pile à hydrogène.

et d'exploiter les mécanismes de la catalyse enzymatique et bio-inspirée.

Dans la nature, il existe des metalloenzymes dont le site actif est composé de centres métalliques nickel, cuivre ou fer, qui sont capables de réaliser ces réactions catalytiques avec des performances intrinsèques proches du platine [2-5]. L'enjeu majeur dans leur intégration dans une pile se situe, en bioélectrochimie, dans leur immobilisation sur électrode et la réalisation d'un transfert d'électrons entre le site actif de l'enzyme et la surface de l'électrode. Afin de bénéficier des performances de ces biocatalyseurs à base de métaux non nobles, l'autre stratégie se trouve dans la synthèse de complexes biomimétiques du site actif de ces enzymes. Cette stratégie s'attache à comprendre les transferts d'électrons et de protons au sein de la protéine, à identifier et conserver les caractéristiques structurales responsables de la catalyse

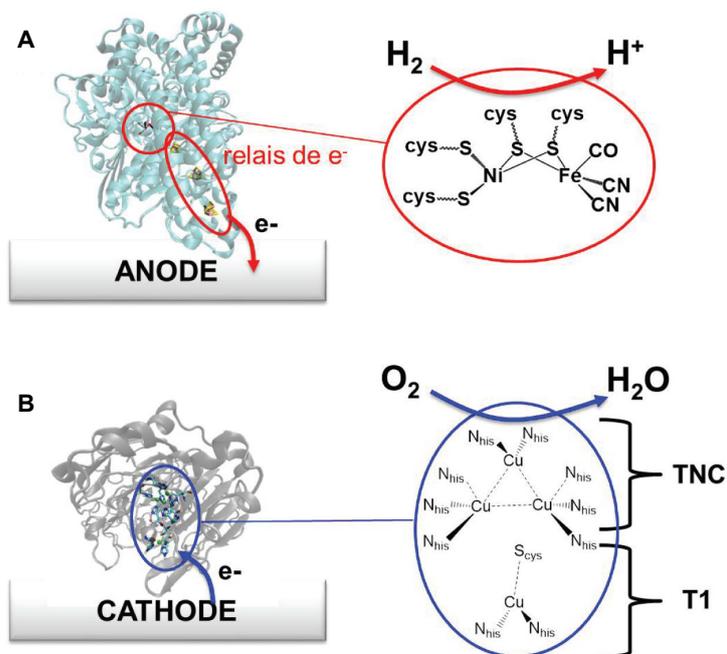


Figure 2 - A) Hydrogénase Ni-Fe et B) laccase (et leur site actif respectif) immobilisées sur électrode.

enzymatique et à les transférer au sein d'un modèle synthétique fonctionnel. Au cours de ces dernières années, nous avons cherché à intégrer ces enzymes et des modèles fonctionnels originaux au sein de PEMFC sans métaux nobles.

Des métalloenzymes pour catalyser l'oxydation de H_2 et la réduction de O_2

Les milliards d'années d'évolution des organismes vivants et leur adaptation à leur environnement nous permettent d'avoir accès aujourd'hui à une source inépuisable d'enzymes de différentes origines, capables de catalyser les réactions qui nous intéressent avec des performances inégalées. Les hydrogénases catalysent réversiblement l'oxydation de H_2 à de faibles surtensions (c'est-à-dire à un potentiel proche du potentiel standard du couple $H^+ / \frac{1}{2} H_2$). Extraites de bactéries, les hydrogénases les plus étudiées sont des métalloprotéines composées de sites actifs organométalliques dinucléaires fer-fer ou nickel-fer, accompagnés de clusters fer-soufre assurant le relais des électrons entre le site actif et la surface de l'enzyme (figure 2A) [6]. Certaines cuproenzymes, extraites de bactéries ou de champignons, catalysent la réduction de O_2 en eau par un mécanisme à $4 e^- + 4 H^+$ [4-5]. Certaines de ces enzymes, telles que les bilirubine oxydases ou les laccases (figure 2B), possèdent également de faibles surtensions et des activités catalytiques élevées vis-à-vis de la réduction de O_2 . Ces enzymes possèdent un centre métallique mononucléaire (T1 sur la figure 2B), où a lieu l'oxydation du substrat et qui assure le transfert des électrons vers un centre trinucléaire du cuivre (TNC sur la figure 2) où a lieu la réduction de O_2 . Ces deux familles de métalloenzymes ont démontré des performances intrinsèques proches du platine, à condition d'être efficacement immobilisées sur électrode.

« Brancher » une enzyme : pas si simple...

Cependant, immobiliser les enzymes sur l'électrode ne suffit pas. On ne peut profiter de leurs fantastiques performances qu'à condition de « brancher » ces enzymes sur l'électrode,

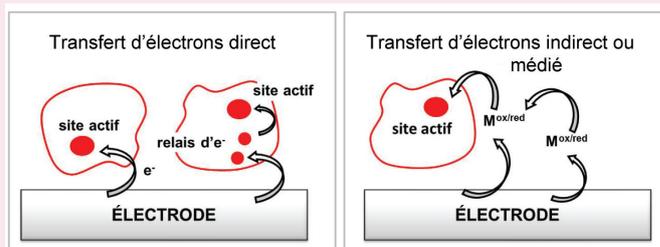
c'est-à-dire de les immobiliser à la surface d'un matériau conducteur et réaliser un transfert efficace des électrons entre électrode et site actif (voir encadré).

Afin d'augmenter la vitesse des transferts d'électrons, nous avons été amenés à envisager différentes stratégies d'immobilisation et de connexion des enzymes sur électrodes. En particulier, l'utilisation de nanomatériaux et leur fonctionnalisation appropriée sont un outil puissant pour optimiser les transferts d'électrons entre le site actif de l'enzyme et l'électrode. Les nanomatériaux conducteurs, tels que les nanotubes de carbone [7-9] mais également le graphène [10] ou les nanoparticules d'or [11], sont capables de créer un lien intime avec les enzymes, et de les relier aux centres redox parfois enfouis au sein de la protéine.

Ce lien peut également être renforcé par la modification de ces nanomatériaux par chimie covalente ou non covalente. Nous avons développé la fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone et de graphène par greffage chimique ou électrochimique de sels d'aryldiazonium pour orienter

La connexion enzymatique

L'un des défis majeurs dans la conception d'électrodes enzymatiques est la réalisation d'une connexion électrique de l'enzyme, c'est-à-dire la capacité à transférer les électrons de l'enzyme à l'électrode et non plus à son substrat. C'est un paramètre critique dans la conception d'électrodes de biopiles car une vitesse de transfert d'électrons maximale est nécessaire afin de minimiser les surtensions au sein de la pile. De plus, une enzyme est un catalyseur volumineux si on le compare à un atome de platine ou un complexe moléculaire. Ceci souligne l'importance de l'optimisation du nombre de catalyseurs actifs à la surface de l'électrode. Deux voies de transfert d'électrons existent. Un transfert d'électrons direct (DET) est réalisé si le site actif ou les relais d'électrons internes de l'enzyme sont suffisamment proches de la surface de l'électrode (à moins de 2 nm environ) pour permettre le saut d'électron. Cependant, un tel transfert direct d'électrons n'est pas toujours possible. Il va fortement dépendre de l'emplacement du site actif à l'intérieur de la protéine et de l'orientation de celle-ci à la surface. La réalisation d'un transfert DET permet non seulement à l'électrocatalyse d'avoir lieu à des potentiels proches du site actif de l'enzyme, mais représente également une méthode puissante afin d'étudier les mécanismes enzymatiques [27]. Lorsque le centre catalytique est profondément enfoui, la distance par rapport au matériau de l'électrode est souvent trop élevée pour un transfert efficace d'électrons. Dans ce cas, de petites molécules, appelées médiateurs redox et ayant un potentiel redox approprié, peuvent assurer le transport des électrons. Malgré une perte de tension inhérente à la nécessité d'une différence de potentiel entre médiateur redox et enzyme, cette approche, par transfert d'électrons indirect ou médié (MET), peut permettre une connexion quantitative des enzymes immobilisées et l'obtention de forts courants catalytiques (voir figure).



Principe des voies de transfert d'électrons pour une enzyme immobilisée : transfert direct d'électrons (DET) vs. Transfert d'électrons indirect ou médié (MET) via un petit médiateur redox ($M^{ox/red}$).

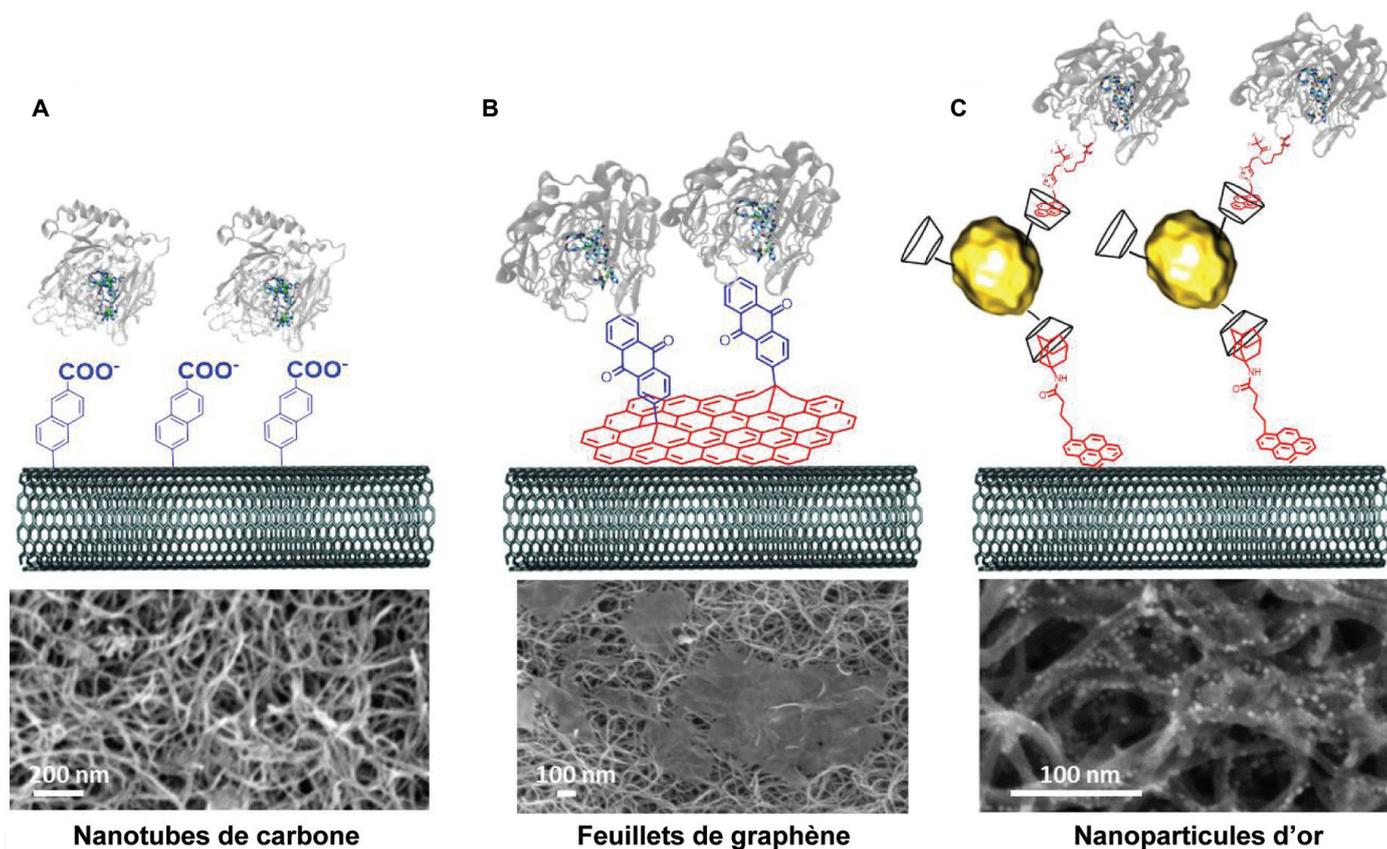


Figure 3 - Schéma et image en microscopie électronique à balayage de nano-objets conducteurs fonctionnalisés pour l'immobilisation de cuproenzymes et la réalisation d'un transfert d'électrons direct.

des laccases, des bilirubine oxydases [9] et des hydrogénases Ni-Fe (figure 3A-B) [12]. La fonctionnalisation non covalente de nanotubes de carbone par des porphyrines [7] et par des groupements pyrène [8, 13] modifiés permet également de contrôler l'orientation de ces métalloenzymes. Il s'agit de favoriser, à l'aide de groupements hydrophobes, hydrophiles ou chargés, greffés à la surface des nanotubes de carbone, l'immobilisation de l'enzyme sur la surface, en même temps qu'une orientation spécifique. Ceci va minimiser la distance entre le site actif ou le relais d'électron et l'électrode, et ainsi induire un transfert d'électrons direct efficace. Les interactions entre enzyme et nano-objet modifiés peuvent être gouvernées par une région précise des acides aminés à la surface de la protéine, par son moment dipolaire global ou par une interaction avec un acide aminé ciblé. Pour illustrer ce dernier exemple, nous avons travaillé sur des mutants de laccases dans lesquels un acide aminé lysine a été introduit par mutagenèse à la surface de l'enzyme près des centres redox impliqués dans le transfert d'électrons. Un groupement pyrène est ensuite lié à la lysine par amination réductrice, c'est-à-dire par réaction du groupement amine de la lysine et de l'aldéhyde correspondant en présence d'un réducteur, ici un complexe d'iridium. Ces laccases modifiées par des groupements pyrène localisés ont ensuite été immobilisées par interactions de type π à la surface de nanotubes de carbone ou par interactions hôte-invité à la surface de nanoparticules d'or (figure 3C) [11]. D'autre part, les stratégies de connexion d'enzyme par transfert d'électrons indirect ou médié (MET) sont majoritairement basées sur la synthèse et la déposition de polymères redox à la surface de l'électrode. Le polymère redox piège les enzymes dans leur matrice et assure le transfert d'électrons entre le site actif de l'enzyme et l'électrode *via* le transport des électrons le long de la chaîne polymère. Nous nous sommes attachés à

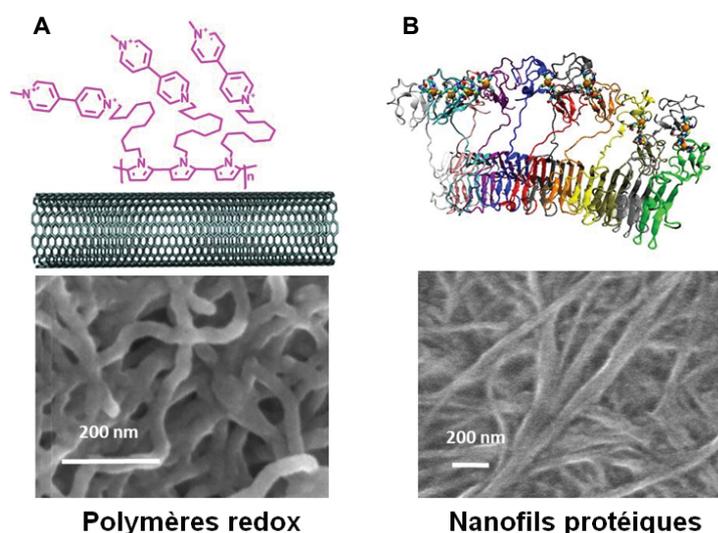


Figure 4 - Schémas et images en microscopie électronique à balayage de films redox nanostructurés pour le piégeage d'hydrogénases et la réalisation d'un transfert médié (MET): A) électropolymérisation de polymères redox modifiés par des groupements viologène sur nanotubes de carbone et B) auto-assemblage de fibres amyloïdes à base de protéines redox.

étudier notamment la nanostructuration de polymères redox afin d'induire l'immobilisation et la connexion d'un très grand nombre d'enzymes à la surface de l'électrode. Par exemple, l'électropolymérisation de monomères pyrrole, modifiés par des médiateurs redox de type méthylviologène, a permis la co-déposition et la connexion d'hydrogénases par MET (figure 4A) [14]. Dans l'optique de développer une stratégie totalement basée sur des protéines, des nanofils protéiques, formés par l'auto-assemblage d'une protéine chimère, ont réalisé le transport d'électrons le long de nanofibres amyloïdes redox-actives pour la connexion de métalloenzymes,

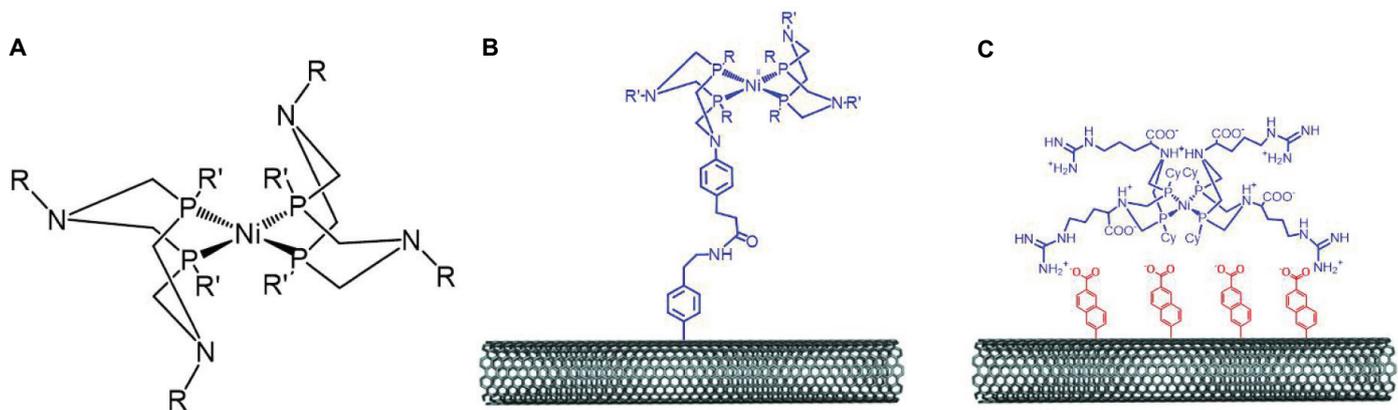


Figure 5 - Structure des complexes de nickel bio-inspirés développés par l'équipe de D. Dubois [19] (A) et immobilisation de complexes de nickel sur nanotubes de carbone fonctionnalisés par voie covalente (B) ou non covalente (C).

telles que des laccases [15] et des hydrogénases [16] par transfert d'électrons inter-protéines (figure 4B).

Des copies d'enzymes plus efficaces que les originales ?

Depuis plusieurs décennies, les chimistes de coordination tentent de synthétiser des catalyseurs moléculaires inspirés de métalloenzymes telles que les hydrogénases [17-18]. L'une des familles de complexes les plus marquants sont les catalyseurs moléculaires développés par Daniel Dubois et ses collègues depuis une dizaine d'années [19]. Ces complexes sont inspirés des sites actifs des hydrogénases Ni-Fe et Fe-Fe. Autour d'un centre métallique de nickel, des ligands bisphosphine fournissent en même temps l'environnement électronique approprié au nickel et des relais de protons à proximité du centre métallique grâce à des ponts azadiphosphine (figure 5A). Ces derniers miment ainsi le rôle des acides aminés autour du site actif dans les hydrogénases. Par la modification des groupements liés aux atomes d'azote et de phosphore, une famille de complexes a pu être développée pour influencer les propriétés catalytiques du complexe vis-à-vis de la réduction des protons ou de l'oxydation de H_2 . Notamment, l'introduction d'acides aminés arginine dans la seconde sphère de coordination a abouti à la synthèse de catalyseurs moléculaires solubles dans l'eau, particulièrement efficaces vis-à-vis de l'oxydation de H_2 , et compétitifs vis-à-vis des activités catalytiques des hydrogénases [20]. L'étape suivante a été leur immobilisation sur des matériaux d'électrodes tels que les nanotubes de carbone. Plusieurs techniques d'immobilisation ont été mises en place, soit par chimie covalente utilisant la réduction de sels d'aryldiazonium (figure 5B) [21] ou par chimie non covalente *via* les interactions de type π entre la paroi des nanotubes de carbone et des groupements polycycliques tels que le pyrène [22]. Les complexes de nickel à base d'arginine, qui sont multicationiques, ont été immobilisés sur nanotubes de carbone *via* des interactions électrostatiques (figure 5C) [23]. L'immobilisation de ces catalyseurs sur surface a montré qu'ils conservaient leurs propriétés remarquables en milieu aqueux. De plus, l'utilisation de nanotubes de carbone a permis d'atteindre des performances proches des hydrogénases immobilisées, que ce soit en termes de surtension ou de densités de courant [21, 23].

Du côté de la réduction de O_2 par des catalyseurs bio-inspirés, la difficulté de cette réaction et la complexité du mécanisme n'ont pas encore permis de développer des catalyseurs à base de cuivre qui se rapprocheraient des performances des

laccases ou des bilirubine oxydases. Cependant, la synthèse de complexes bio-inspirés mononucléaires, immobilisés sur nanotubes de carbone et actifs vis-à-vis de la réduction de O_2 , a représenté un premier pas vers l'intégration de ce type de catalyseurs dans les piles à combustible [24].

Des enzymes dans le moteur ?

Que ce soient les enzymes ou les catalyseurs moléculaires, ceux-ci ont été intégrés dans des systèmes de piles à hydrogène grâce à leur couplage sur nanotubes de carbone. Des piles à hydrogène, à base d'hydrogénases NiFe à l'anode et de bilirubine oxydases à la cathode, ont généré des puissances de 1 à 6 mW cm^{-2} [12, 25-26]. Encore loin des performances de PEMFC à base de platine, ces dispositifs restent limités par l'instabilité des enzymes et les conditions d'opération. D'autre part, des nanotubes de carbone modifiés par les complexes de nickel ont donné accès à des électrodes particulièrement performantes vis-à-vis de l'oxydation de H_2 . Leur combinaison à une cathode enzymatique à base de bilirubine oxydases orientées sur nanotubes de carbone a permis de concevoir des piles à hydrogène sans platine générant des puissances de l'ordre de 2 mW cm^{-2} (figure 6) [23]. Ces dispositifs, qui restent encore à des performances inférieures au platine dans des conditions similaires, sont limités par la

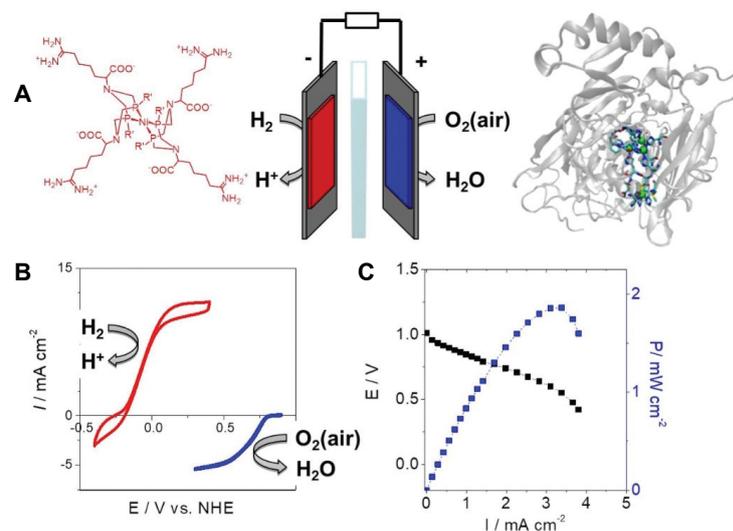


Figure 6 - A) Pile à hydrogène sans métaux nobles. Un catalyseur bio-inspiré oxyde l'hydrogène à l'anode et l'enzyme bilirubine oxydase réduit l'oxygène à la cathode. B) Voltammétrie cyclique réalisée pour l'anode (rouge) et pour la cathode (bleue) (pH 5, 10 mV s^{-1} , 25°C). C) Courbes de polarisation (noire) et de puissance (bleue) de la pile (pH 5, 25°C).

réduction de O_2 à la cathode enzymatique. Cependant, la synthèse de nouveaux complexes bio-inspirés et l'étude de nouvelles enzymes de différentes sources ont pour but de comprendre les mécanismes naturels qui permettent aux enzymes à cuivre d'effectuer ces réactions avec des performances intrinsèques proches de celles du platine. Sans la présence de métaux nobles, ces catalyseurs peuvent être envisagés dans le développement futur de piles à hydrogène recyclables, bio-inspirées et de plus en plus puissantes.

[1] Queyriaux N., Lefebvre J.-F., Artero V., Chavarot-Kerlidou M., L'hydrogène : de la catalyse bioinspirée à la construction de (photo)électrodes moléculaires, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 51.

[2] Mazurenko I., Wang X., de Poulpiquet A., Lojou E., H_2/O_2 enzymatic fuel cells: from proof-of-concept to powerful devices, *Sustainable Energy & Fuels*, **2017**, 1, p. 1475.

[3] Cosnier S., Gross A., Le Goff A., Holzinger M., Recent advances on enzymatic glucose/oxygen and hydrogen/oxygen biofuel cells: achievements and limitations, *J. Power Sources*, **2016**, 325, p. 252.

[4] Mano N., de Poulpiquet A., O_2 Reduction in enzymatic biofuel cells, *Chem. Rev.*, **2018**, 118, p. 2392.

[5] Le Goff A., Holzinger M., Cosnier S., Recent progress in oxygen-reducing laccase biocathodes for enzymatic biofuel cells, *Cell. Mol. Life Sci.*, **2015**, 72, p. 941.

[6] Lubitz W., Ogata H., Rüdiger O., Reijerse E., Hydrogenases, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, p. 4081.

[7] Lalaoui N., Le Goff A., Holzinger M., Cosnier S., Fully oriented bilirubin oxidase on porphyrin-functionalized carbon nanotube electrodes for electrocatalytic oxygen reduction, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, p. 16868.

[8] Lalaoui N., David R., Jamet H., Holzinger M., Le Goff A., Cosnier S., Hosting adamantane in the substrate pocket of laccase: direct bioelectrocatalytic reduction of O_2 on functionalized carbon nanotubes, *ACS Catal.*, **2016**, p. 4259.

[9] Lalaoui N., Holzinger M., Le Goff A., Cosnier S., Diazonium functionalisation of carbon nanotubes for specific orientation of multicopper oxidases: controlling electron entry points and oxygen diffusion to the enzyme, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, p. 10494.

[10] Lalaoui N., Le Goff A., Holzinger M., Mermoux M., Cosnier S., Wiring laccase on covalently modified graphene: carbon nanotube assemblies for the direct bio-electrocatalytic reduction of oxygen, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, p. 3198.

[11] Lalaoui N., Rousselot-Pailley P., Robert V., Mekmouche Y., Villalonga R., Holzinger M., Cosnier S., Tron T., Le Goff A., Direct electron transfer between a site-specific pyrene-modified laccase and carbon nanotube/gold nanoparticle supramolecular assemblies for bioelectrocatalytic dioxygen reduction, *ACS Catal.*, **2016**, 6, p. 1894.

[12] Lalaoui N., de Poulpiquet A., Haddad R., Le Goff A., Holzinger M., Gounel S., Mermoux M., Infossi P., Mano N., Lojou E., Cosnier S., A membraneless air-breathing hydrogen biofuel cell based on direct wiring of thermostable enzymes on carbon nanotube electrodes, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, p. 7447.

[13] Bourourou M., Elouarzaki K., Lalaoui N., Agnès C., Le Goff A., Holzinger M., Maaref A., Cosnier S., Supramolecular immobilization of laccase on carbon nanotube electrodes functionalized with (methylpyrenylaminomethyl)anthraquinone for direct electron reduction of oxygen, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, p. 9371.

[14] Baur J., Le Goff A., Dementin S., Holzinger M., Rousset M., Cosnier S., Three-dimensional carbon nanotube-polypyrrole-[NiFe] hydrogenase electrodes for the efficient electrocatalytic oxidation of H_2 , *Int. J. Hydrog. Energy*, **2011**, p. 12096.

[15] Altamura L., Horvath C., Rengaraj S., Rongier A., Elouarzaki K., Gondran C., Maçon A.L.B., Vendrely C., Bouchiat V., Fontecave M., Mariolle D., Rannou P., Le Goff A., Duraffourg N., Holzinger M., Forge V., A synthetic redox biofilm made from metalloprotein-prion domain chimera nanowires, *Nat. Chem.*, **2017**, 9, p. 157.

[16] Rengaraj S., Haddad R., Lojou E., Duraffourg N., Holzinger M., Le Goff A., Forge V., Interprotein electron transfer between FeS-protein nanowires and oxygen-tolerant NiFe hydrogenase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 7774.

[17] Simmons T.R., Berggren G., Bacchi M., Fontecave M., Artero V., Mimicking hydrogenases: from biomimetics to artificial enzymes, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 270, p. 127.

[18] Capon J.-F., Gloaguen F., Pétillon F.Y., Schollhammer P., Talarmin J., Electron and proton transfers at diiron dithiolate sites relevant to the catalysis of proton reduction by the [FeFe]-hydrogenases, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, p. 1476.

[19] Wilson A.D., Newell R.H., McNevin M.J., Muckerman J.T., Rakowski DuBois M., DuBois D.L., Hydrogen oxidation and production using nickel-based molecular catalysts with positioned proton relays, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 358.

[20] Dutta A., Roberts J.A.S., Shaw W.J., Arginine-containing ligands enhance H_2 oxidation catalyst performance, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, p. 6487.



ChemistryViews
News & Information Service for Scientists Worldwide

- Latest research and industry news
- Free to view
- Commentaries, videos, interviews, event calendar, games, competitions, tutorials, webinars
- Scientific magazine

Spot your favorite content

www.ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH

[21] Le Goff A., Artero V., Jusselme B., Tran P.D., Guillet N., Metaye R., Fihri A., Palacin S., Fontecave M., From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H_2 production and uptake, *Science*, **2009**, p. 1384.

[22] Tran P.D., Le Goff A., Heidkamp J., Jusselme B., Guillet N., Palacin S., Dau H., Fontecave M., Artero V., Noncovalent modification of carbon nanotubes with pyrene-functionalized nickel complexes: carbon monoxide tolerant catalysts for hydrogen evolution and uptake, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 1371.

[23] Gentil S., Lalaoui N., Dutta A., Nedellec Y., Cosnier S., Shaw W.J., Artero V., Le Goff A., Carbon-nanotube-supported bio-inspired nickel catalyst and its integration in hybrid hydrogen/air fuel cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 1845.

[24] Gentil S., Serre D., Philouze C., Holzinger M., Thomas F., Le Goff A., Electrocatalytic O_2 reduction at a bio-inspired mononuclear copper phenolato complex immobilized on a carbon nanotube electrode, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 2517.

[25] de Poulpiquet A., Ciaccafava A., Gadiou R., Gounel S., Giudici-Ortoni M.T., Mano N., Lojou E., Design of a H_2/O_2 biofuel cell based on thermostable enzymes, *Electrochem. Comm.*, **2014**, 42, p. 72.

[26] So K., Kitazumi Y., Shirai O., Nishikawa K., Higuchi Y., Kano K., Direct electron transfer-type dual gas diffusion H_2/O_2 biofuel cells, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, p. 8742.

[27] Léger C., Bertrand P., Direct electrochemistry of redox enzymes as a tool for mechanistic studies, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 2379.

Alan LE GOFF,
chargé de recherche au CNRS au Département de Chimie Moléculaire (DCM), UMR CNRS 5250, Université Grenoble Alpes.
Il a reçu le prix Jeune chercheur 2017 de la division Chimie physique de la Société Chimique de France.



* alan.le-goff@univ-grenoble-alpes.fr