

Photoélectrodes moléculaires : comprendre et maîtriser les transferts électroniques

Résumé Nos sociétés modernes s'accordent à faire de l'utilisation d'énergies renouvelables le pilier principal de la transition énergétique. La question du stockage transitoire de ces énergies est cependant centrale dans l'implémentation de ces nouvelles technologies (photovoltaïque et éolien notamment) au sein des réseaux de distribution existants. Inspirés par les mécanismes mis en œuvre dans certains organismes naturels comme les cyanobactéries, les photoélectrodes moléculaires offrent des perspectives intéressantes par leur capacité à convertir l'énergie lumineuse issue du Soleil sous la forme d'un carburant tel que le dihydrogène (H_2). Les travaux décrits dans cet article s'inscrivent pleinement dans le domaine de la *photosynthèse artificielle* en s'attachant notamment à comprendre les transferts d'électrons prenant place au sein de photoélectrodes moléculaires, depuis les premiers processus photo-induits ayant lieu à l'interface entre un semi-conducteur et un colorant greffé à sa surface, jusqu'aux mécanismes catalytiques aboutissant ultimement à la formation de H_2 .

Mots-clés Hydrogène, photocatalyse, catalyse bio-inspirée, électrocatalyse, carburants solaires.

Abstract **Molecular photoelectrodes: understanding and controlling electronic transfers**

Technologies producing renewable electricity are the key players of the energy transition (photovoltaics, wind turbines...). Large-scale implementation of these new technologies within existing distribution grids however raises issues about the transient storage of the renewable electricity. Inspired by the mechanisms used by certain natural microorganisms such as cyanobacteria, molecular photoelectrodes offer interesting perspectives due to their ability to convert light energy from the Sun into a fuel such as molecular hydrogen (H_2). The work described on this article tightly fits in this *artificial photosynthesis* field. With a strong focus on the understanding of electron transfers taking place within these devices, it provides useful information from the first photo-induced processes taking place at the interface between a semiconductor and a dye grafted on its surface, to the catalytic mechanisms ultimately resulting in the formation of H_2 .

Keywords Hydrogen, photocatalysis, bio-inspired catalysis, electrocatalysis, solar fuels.

Stocker l'énergie sous forme d'un carburant

Soutenir l'accroissement constant des besoins en énergie à l'échelle de la planète, tout en faisant face à l'épuisement progressif des ressources en carburants fossiles, constitue sans aucun doute l'un des sujets majeurs de la science du XXI^e siècle. Au cours des dernières décennies, de nouvelles technologies ont été mises au point permettant de générer de l'électricité à partir de sources d'énergies propres et renouvelables, qu'il s'agisse du vent, de la lumière du Soleil ou de la force des marées. La nature intermittente, et parfois aléatoire, de ces dernières (cycles journalier et saisonnier dans le cas de l'énergie solaire, par exemple) entrave cependant leur développement et leur implantation au sein des réseaux électriques existants. Afin de « lisser » la production électrique issue des énergies renouvelables, et ainsi garantir un accès constant à l'énergie, il apparaît nécessaire de stocker les excédents énergétiques associés aux pics de production pour permettre leur utilisation lorsque le réseau électrique est plus faiblement alimenté. Ce stockage transitoire peut prendre différentes formes mais repose toujours sur la conversion de l'énergie électrique produite en une forme nouvelle : énergie cinétique dans le cas des volants d'inertie, énergie potentielle dans celui des stations de pompage-turbinage, ou encore énergie chimique. Pour cette dernière, le recours à des batteries constitue une voie intéressante et de nombreux groupes travaillent actuellement au développement du stockage électrochimique [1]. Alternativement, le stockage de l'énergie collectée pourrait être réalisé sous la forme d'un carburant et diverses pistes sont aujourd'hui à l'étude, privilégiant généralement de petites

molécules hautement énergétiques issues de ressources abondantes, comme l'eau et le dioxyde de carbone [2].

Dans ce cadre, le dihydrogène (H_2), plus généralement dénommé hydrogène et généré par la réduction des protons de l'eau, constitue un vecteur énergétique particulièrement prometteur. Ses avantages sont nombreux, depuis la grande énergie de sa liaison ($E_L = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$) jusqu'à sa capacité à être converti à la demande en électricité au sein de piles à combustible générant de l'eau comme seul sous-produit. Cependant, le développement des « technologies de l'hydrogène » est aujourd'hui freiné par le coût prohibitif de sa production par électrolyse directe de l'eau. En effet, le recours à des électrodes de platine, un métal rare et cher, constitue un obstacle majeur à tout développement industriel de la « filière hydrogène ». La préparation et l'étude de nouveaux catalyseurs pour la production d'hydrogène à partir d'eau, basés sur l'utilisation de métaux abondants et capables d'égaliser les propriétés catalytiques du platine, sont ainsi l'objet d'intenses efforts de recherche.

La cellule « tandem » et son architecture

C'est dans ce contexte, visant à produire un carburant à partir de ressources abondantes et d'une source d'énergie propre, qu'ont été proposées les premières cellules photoélectrochimiques « tandem » à colorant pour la dissociation de l'eau (figure 1). S'inspirant des processus à l'œuvre dans certains organismes photosynthétiques selon une approche de *photosynthèse artificielle* [3-4], elles sont formées de deux compartiments distincts renfermant une photo-anode et une

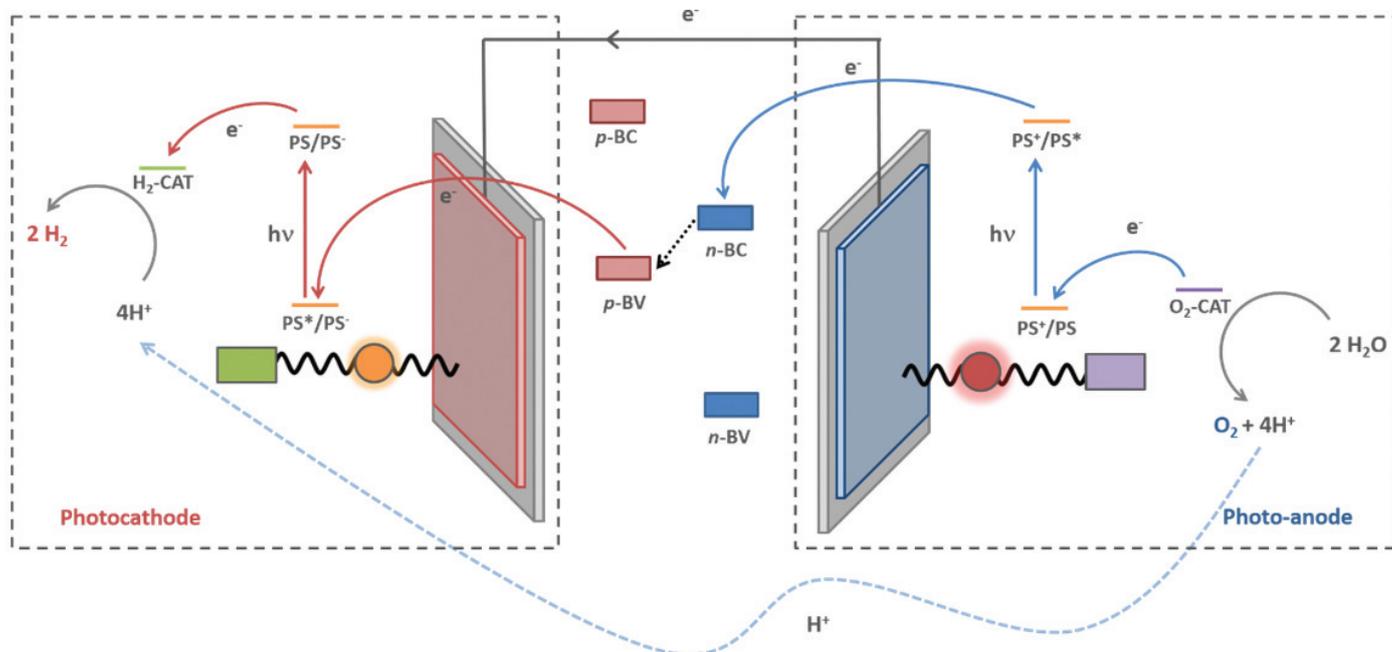


Figure 1 - Schéma de principe d'une cellule photoélectrochimique à colorant pour la photodissociation de l'eau. Les cercles orange et rouge représentent des photosensibilisateurs, tandis que les rectangles vert et mauve représentent des centres catalytiques de réduction et d'oxydation de l'eau, respectivement.

photocathode pour réaliser respectivement les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau, de part et d'autre d'une membrane perméable aux protons.

Au niveau du compartiment photocathodique, l'exposition du dispositif à la lumière du Soleil permet à un électron du photosensibilisateur (noté PS et représenté par un cercle orange, *figure 1*) d'être promu dans un état excité (noté PS*). La profonde modification de ses propriétés redox (PS* se révélant à la fois meilleur réducteur et meilleur oxydant que ne l'est PS) initie un premier transfert mono-électronique photo-induit par l'injection extrêmement rapide d'un électron depuis la bande de valence du semi-conducteur de type *p* (notée *p*-BV) vers PS*, générant ainsi la forme réduite du photosensibilisateur (notée PS). Un second transfert électronique depuis PS* vers le catalyseur de réduction des protons (noté H₂-CAT et représenté par un rectangle vert, *figure 1*) régénère ensuite PS. La répétition de cette séquence d'évènements (absorption de l'énergie lumineuse, séparation de charge photo-induite...) va permettre d'accumuler les deux électrons nécessaires à la réduction des protons de l'eau en hydrogène, selon la réaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Dans un tel dispositif, le compartiment photocathodique est alimenté en électrons et en protons grâce à la réaction d'oxydation de l'eau se produisant à la photo-anode, où un processus symétrique est mis en jeu : l'excitation d'un second photosensibilisateur (représenté par un cercle rouge, *figure 1*) initie en effet une séquence de transferts d'électron photo-induits depuis le catalyseur d'oxydation de l'eau (noté O₂-CAT, et représenté par un rectangle mauve) vers la bande de conduction d'un semi-conducteur de type *n* (notée *n*-BC), jusqu'à accumulation sur le catalyseur des quatre lacunes électroniques requises pour oxyder H₂O en O₂, selon la réaction $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$.

Devant le défi délicat que constitue la gestion des flux d'électrons, de photons et de protons dans ce type de dispositif, le développement de telles cellules « tandem » n'en est qu'à ses tout premiers pas. En effet, la plupart des assemblages moléculaires décrits jusqu'ici ont été évalués en configuration demi-pile (montage à trois électrodes avec une contre-électrode

de platine), facilitant ainsi l'analyse des forces et faiblesses des photoélectrodes développées. En s'appuyant sur les travaux précurseurs réalisés sur les cellules solaires à colorant de type *n* (*n*-DSSC), des photo-anodes moléculaires fonctionnelles ont tout d'abord été assemblées et reposent en grande majorité sur les propriétés catalytiques de complexes polypyridiniques de ruthénium vis-à-vis de l'oxydation de l'eau. Fortes d'une bonne stabilité et de photocourants pouvant atteindre plusieurs mA cm⁻², ces photo-anodes sont aujourd'hui suffisamment matures pour une implémentation au sein de dispositifs tandem. En comparaison, les exemples de photocathodes moléculaires fonctionnelles pour la production d'hydrogène restent plus limités et les photocourants atteints n'excèdent pas quelques dizaines de μA cm⁻².

C'est au sein de l'équipe SolHyCat du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (UMR 5249, Université Grenoble Alpes/CNRS/CEA), qu'ont été élaborés des modèles lacunaires de photocathodes moléculaires de production d'hydrogène (*figure 2*). L'étude indépendante des différentes interfaces composant cette photocathode a permis de caractériser les échanges électroniques y prenant place. En effet, l'efficacité de l'ensemble de la photocathode repose non seulement sur la dynamique de ces transferts d'électrons, mais aussi sur leur synergie. Afin d'éviter les processus déplétifs (tels que la recombinaison de charge entre le photosensibilisateur réduit PS⁻ et les lacunes électroniques de la bande de valence du semi-conducteur de type *p*), il est ainsi primordial d'identifier quand, comment et à quelle vitesse ceux-ci peuvent survenir. Pour répondre à ces questions, notre attention s'est tout d'abord portée sur l'étude des transferts électroniques interfaciaux entre le semi-conducteur de type *p* et le photosensibilisateur (*figure 2*, interface A). À cette fin, nous avons donc réalisé le greffage de nouveaux colorants à base de Ru(II) sur un semi-conducteur de type *p* caractéristique, l'oxyde de nickel (NiO). L'étude des propriétés photophysiques et photoélectrochimiques des assemblages obtenus a permis d'affiner notre compréhension de la dynamique des transferts électroniques à l'interface entre le semi-conducteur et le photosensibilisateur. Dans une seconde étape, nous nous sommes

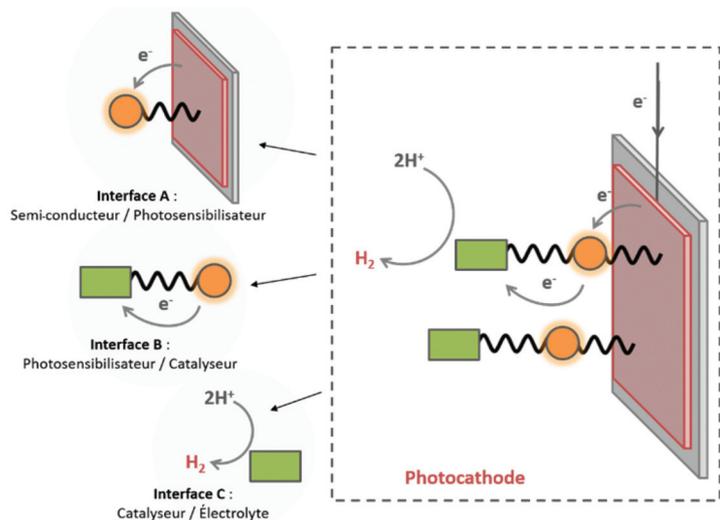


Figure 2 - Schéma de principe d'une photocathode moléculaire pour la production de H_2 et des différentes interfaces de transferts électroniques qui la composent. Les cercles orange représentent des colorants, tandis que les rectangles verts représentent des centres catalytiques de réduction des protons.

penchés sur la compréhension de la séquence de transferts électroniques impliqués dans le cycle catalytique de réduction des protons en dihydrogène (figure 2, interface C). Dans ce cadre, l'utilisation de techniques d'électrochimie a permis de révéler l'existence de plusieurs mécanismes catalytiques, différant par l'ordre dans lequel le catalyseur interagit avec les électrons et les protons. En parallèle, la production d'hydrogène a été évaluée en milieu aqueux, en conditions photocatalytiques ou bien en présence de réducteurs chimiques.

Interface semi-conducteur/photosensibilisateur

Depuis 1991 et les travaux pionniers de Michael Grätzel sur les cellules solaires à colorant de type n (n -DSSC), l'élaboration et l'étude de films conducteurs photosensibilisés associant un semi-conducteur à un photosensibilisateur n'ont cessé de se développer. D'abord limités à des semi-conducteurs de type n , ils s'articulent aujourd'hui également autour de semi-conducteurs de type p [5], notamment *via* l'utilisation d'oxyde de nickel (NiO), un matériau transparent dans le domaine du visible,

facile à mettre en œuvre, peu coûteux à préparer, et dont la bande de valence est bien positionnée en énergie pour cette application. Néanmoins, l'existence de nombreux défauts structuraux est à l'origine d'états électroniques « piégés » au sein de la bande interdite de NiO, favorisant des processus de recombinaison nuisibles aux performances du dispositif. Afin d'examiner les transferts d'électrons prenant place à cette interface entre un photosensibilisateur et le semi-conducteur de type p , la synthèse de nouveaux complexes de Ru(II) présentant des fonctions d'ancrage moléculaire et leur greffage sur des films mésoporeux de NiO a été réalisée (figure 3).

Les photosensibilisateurs synthétisés se différencient les uns des autres par le nombre de fonctions d'ancrage ou par la nature du troisième ligand qu'ils portent (figure 1). Le choix des acides méthylphosphoniques comme fonctions d'ancrage a principalement été dicté par la robustesse de la liaison de type ester inorganique établie lors de la chimisorption de ces colorants sur NiO et nous avons montré qu'augmenter le nombre de ces fonctions de deux à quatre (RuP₄-bpy vs. RuP₂-bpy) était bénéfique pour l'efficacité du greffage.

Dans une première étape, l'efficacité du transfert d'électron depuis la bande de valence du semi-conducteur vers le photosensibilisateur excité a été déterminée *via* des mesures photoélectrochimiques conduites en milieu aqueux en présence d'un accepteur irréversible d'électron. Des photocourants stables, dont l'intensité est fortement dépendante de la structure du colorant, ont pu être mesurés. En effet, alors que la photoélectrode NiO|RuP₄-dppz (figure 3, droite) était capable d'atteindre $-12,1 \mu A \text{ nmol}_{P_5}^{-1}$ en milieu légèrement acide (pH 4,5), les photoélectrodes NiO|RuP₄-bpy et NiO|RuP₂-bpy (figure 3, centre et gauche) étaient limitées à $-7,9$ et $-5,6 \mu A \text{ nmol}_{P_5}^{-1}$, respectivement. Afin de mieux comprendre les mécanismes moléculaires justifiant ces différences significatives, des mesures de spectroscopie d'absorption résolue en temps ont été réalisées en collaboration avec le groupe du Pr. Benjamin Dietzek (Université d'Iéna, Allemagne). Cette technique, qui permet d'accéder aux cinétiques des processus en jeu dans un délai très court (de quelques picosecondes à quelques nanosecondes) après l'irradiation de la photoélectrode par un flash laser, a révélé des informations particulièrement intéressantes. Ainsi, les temps caractéristiques associés à l'injection d'un électron depuis le semi-conducteur

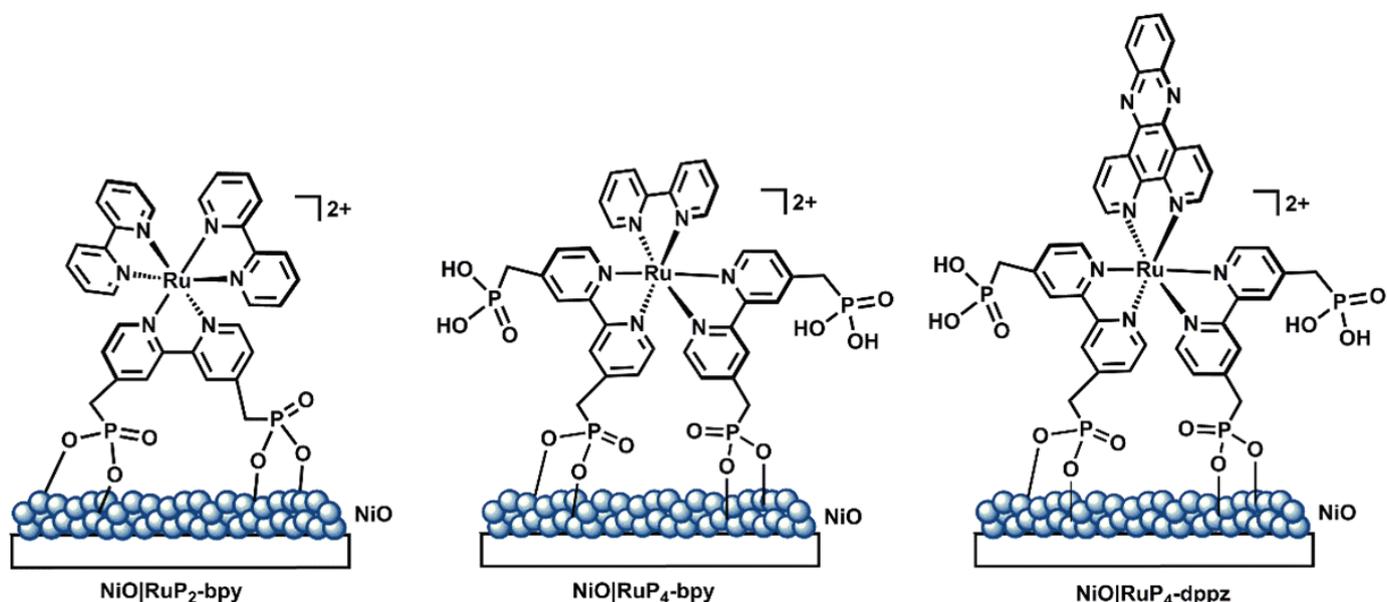


Figure 3 - Structures des photoélectrodes formées par le greffage de complexes polypyridiniques de ruthénium(II) sur oxyde de nickel (NiO).

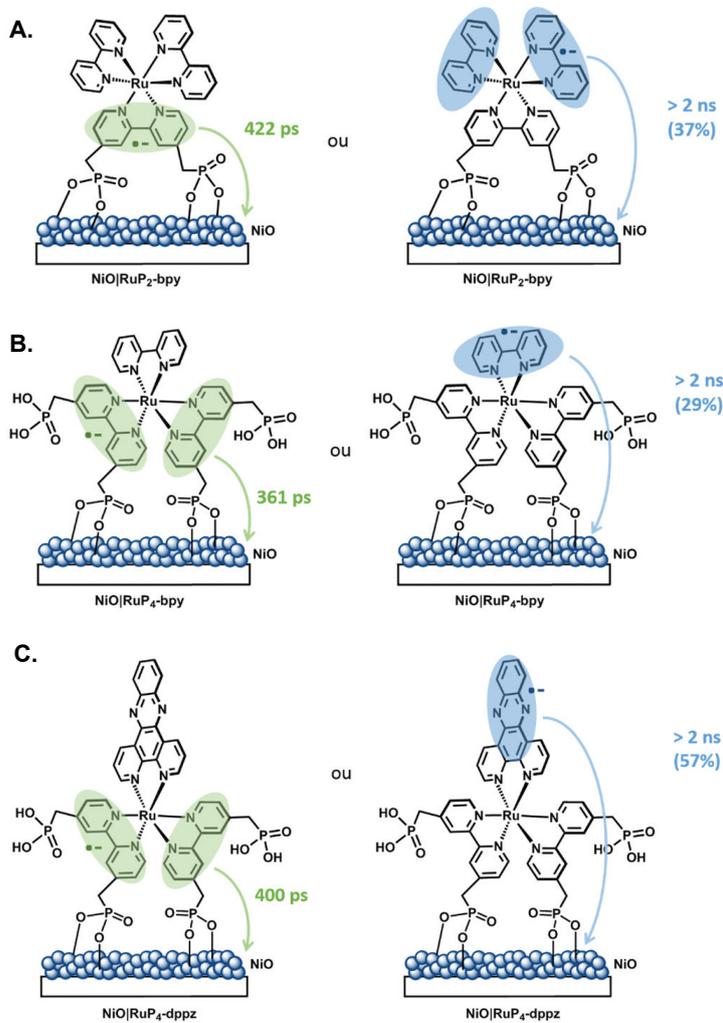


Figure 4 - Modèles photophysiques proposés pour rationaliser les différents processus de recombinaison identifiés pour les photoélectrodes NiO|RuP₂-bpy (A), NiO|RuP₄-bpy (B) et NiO|RuP₄-dppz (C).

vers l'état excité du photosensibilisateur (PS*) ont pu être déterminés avec précision (5 à 20 picosecondes), indiquant un processus peu affecté par la nature de la sphère de coordination. Au contraire, le devenir du photosensibilisateur réduit (PS⁻), généré par ce premier transfert électronique, dépend fortement de la structure électronique des ligands. En effet, deux principales voies de recombinaison dont les proportions relatives varient d'un complexe de ruthénium à l'autre, ont été proposées, en accord avec les deux localisations possibles de l'électron au niveau de PS⁻ (figure 4) : sur un ligand portant les fonctions d'ancrage phosphonate, ou bien sur le ligand ancillaire (bpy ou dppz) (figure 4). Dans le premier cas, une recombinaison assez rapide est observée (350 et 425 ps), en adéquation avec la relative proximité entre le ligand réduit et la surface de NiO. Dans le second cas, l'électron se trouve à une plus grande distance de la surface d'oxyde de nickel, en accord avec une constante de temps caractéristique supérieure à 2 ns, limite temporelle de la technique de spectroscopie résolue en temps utilisée dans cette étude. Cette composante à longue durée de vie représente cependant une part bien plus importante du signal dans le cas de la photoélectrode NiO|RuP₄-dppz (57 %) qu'elle n'en représente pour les dispositifs NiO|RuP₄-bpy et NiO|RuP₂-bpy (29 et 37 %, respectivement). Ces résultats sont à mettre en regard avec la capacité du ligand dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phénazine (dppz) à stabiliser préférentiellement l'électron excédentaire sur le

motif phénazine (figure 4), au contraire de ce qui est observé pour les photoélectrodes utilisant de simples ligands bipyridines (NiO|RuP₄-bpy et NiO|RuP₂-bpy).

Ces processus de recombinaison constituent le principal frein limitant l'efficacité des photocathodes de production d'hydrogène [6]. Les recherches s'orientent aujourd'hui vers une optimisation rationnelle de ces dispositifs, *via* l'élaboration de nouveaux colorants pour lesquels la densité de charge de l'état réduit photogénéré sera localisée à la plus grande distance possible de la surface du semi-conducteur, ainsi que leur couplage avec des catalyseurs de réduction des protons à proximité de ce site de « stockage » transitoire de l'électron.

Interface catalyseur de réduction/protons

Ces dernières décennies ont vu le développement de nombreux catalyseurs de réduction de protons, basés sur des métaux de transition abondants (principalement le cobalt et le nickel) et aux propriétés catalytiques très prometteuses. Cependant, l'intégration de ces composés au sein de photocathodes de production d'hydrogène ne constitue pas une garantie de l'efficacité du dispositif. En effet, pour limiter les processus de recombinaison, il faut également que les cinétiques propres au processus catalytique soient en bon accord avec celles de la conversion de l'énergie lumineuse en électron (*vide supra*). Le contrôle de telles vitesses de catalyse requiert une connaissance précise du mécanisme catalytique mis en œuvre au cours de la réduction des protons, ce qui n'est pas le cas pour bon nombre des catalyseurs de réduction des protons développés à ce jour. Afin de mieux comprendre la séquence des transferts électroniques prenant place à l'interface entre le catalyseur de production d'hydrogène et les protons eux-mêmes, la synthèse d'une nouvelle famille de composés associant un centre métallique cobalt(II) à un ligand polypyridinique a été entreprise (figure 5). Ce choix repose sur la capacité éprouvée de ce type de sphère de coordination à stabiliser les bas degrés d'oxydation du centre métallique générés au cours du processus catalytique [7]. Par ailleurs, le ligand retenu offre deux sites basiques pouvant potentiellement jouer le rôle de relai de protons lors du cycle catalytique (figure 5).

L'étude détaillée des propriétés électrocatalytiques de réduction des protons de plusieurs complexes issus de cette famille de composés a été réalisée en milieu organique, combinant des expériences de voltampérométrie cyclique et d'électrolyse à potentiel contrôlé, réalisées en absence puis en présence de leur substrat potentiel, des protons. L'une des particularités de ce substrat réside dans la possibilité d'en varier les propriétés thermodynamiques, à travers la valeur du pK_a de la source de protons utilisée. En présence d'acide

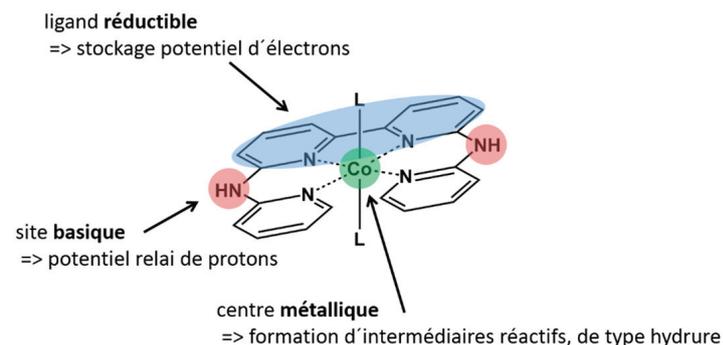


Figure 5 - Structure générale de la famille de composés polypyridiniques retenus pour cette étude.

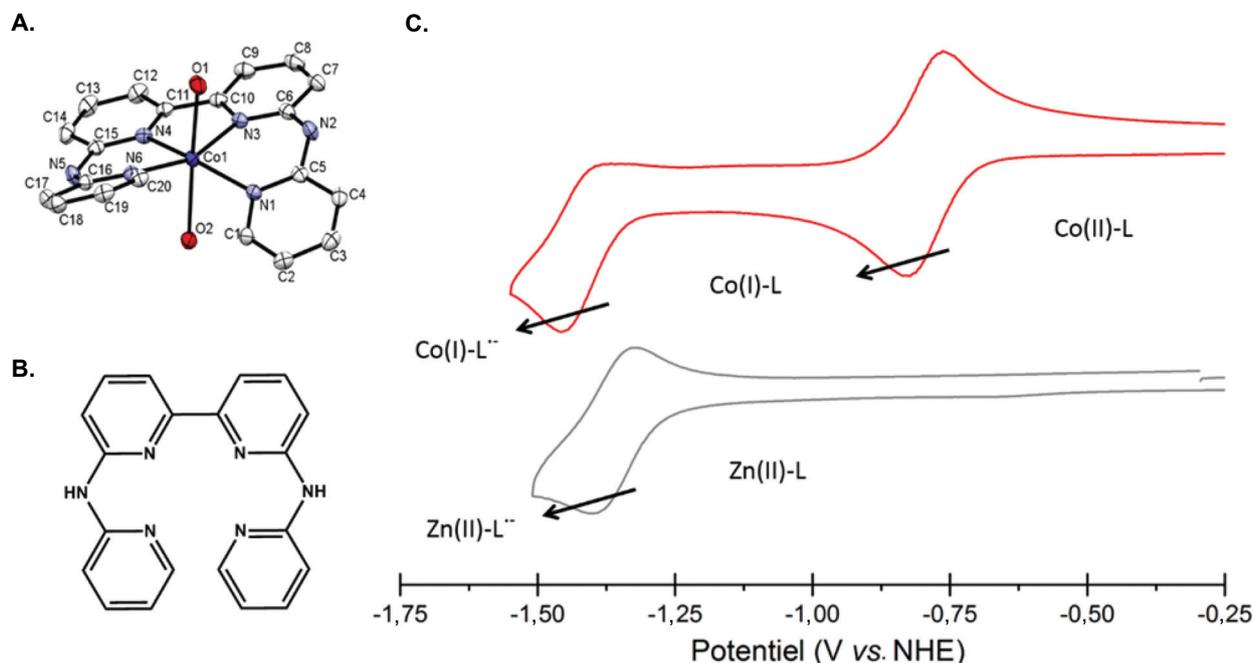


Figure 6 - A) Structure cristallographique du complexe $[\text{Co}(\text{babppy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (blanc : carbone ; bleu clair : azote ; rouge : oxygène ; bleu sombre : cobalt). Contre-ions, atomes d'hydrogène et molécules de solvant ont été omis par souci de clarté. B) Représentation du ligand babppy. C) Voltampérogrammes cycliques des complexes $[\text{Co}(\text{babppy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (rouge) et $[\text{Zn}(\text{babppy})\text{Cl}]^+$ (gris) en solution (1 mM) dans DMF (0,1 M *n*-Bu₄NBF₄ comme électrolyte support), sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : 50 mV s⁻¹. Électrode de travail : carbone vitreux. Les potentiels ont été mesurés par rapport au couple Fc⁺/Fc, introduit en référence interne, puis convertis dans la référence NHE ($E^0(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = +0,53$ V vs. NHE).

de force croissante dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF), des comportements catalytiques différents ont été observés, nous permettant de mettre clairement en évidence la possibilité, pour un même catalyseur, de suivre différents chemins réactionnels lors de la catalyse de réduction des protons. En particulier, nous avons identifié des étapes de transferts couplés protons/électrons (plus généralement décrits sous leur dénomination anglo-saxonne de « proton-coupled electron transfer », PCET), au cours desquels la protonation du catalyseur est facilitée par une étape de réduction à l'électrode. Le nombre et la nature de ces processus couplés peuvent ainsi être modulés par la force de l'acide utilisé. Le mécanisme suivi par un catalyseur ne constitue donc pas une propriété intrinsèque de ce dernier et peut être significativement modifié selon les conditions expérimentales retenues. Cette étude mécanistique a permis d'apporter un éclairage nouveau sur la diversité des intermédiaires réactionnels impliqués au cours du processus catalytique et ouvre des perspectives intéressantes pour le développement de dispositifs photoélectrocatalytiques performants. En effet, la connaissance des séquences de transferts d'électron impliqués dans le processus catalytique nous offre l'opportunité de sélectionner celle qui se montrera la plus en adéquation avec le processus de conversion de l'énergie lumineuse en potentiel électrochimique.

En parallèle, la réactivité du complexe $[\text{Co}(\text{babppy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (figure 6A) a été évaluée en milieu purement aqueux, l'eau constituant alors la seule source de protons disponibles. Dans un premier temps, le comportement électrochimique du complexe a été déterminé par voltampérométrie cyclique, permettant ainsi d'identifier deux processus cathodiques (figure 6C, courbe rouge). Le premier, réversible et se développant à -0,80 V vs. NHE, a été attribué au couple Co(II)/Co(I). Un second évènement redox, irréversible cette fois-ci, est observé à des potentiels plus négatifs. Par comparaison avec le voltampérogramme du complexe $[\text{Zn}(\text{babppy})\text{Cl}]^+$, dont le centre métallique est électrochimiquement silencieux (figure 6C,

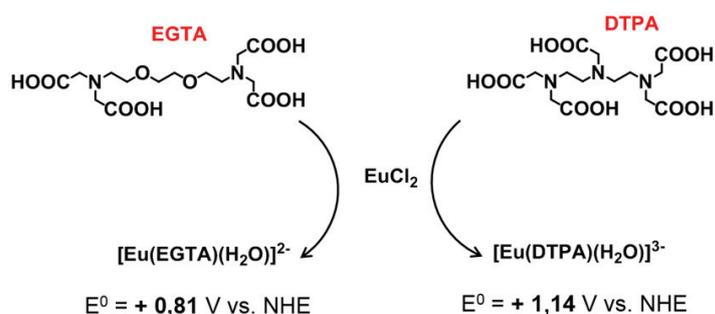


Figure 7 - Structure des ligands EGTA (pour « ethylene glycol-bis(2-aminoethyl ether)-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid » en nomenclature anglo-saxonne) et DTPA (pour « diethylenetriamine-*N,N,N',N',N''*-pentaacetic acid »), permettant la préparation *in situ* des réducteurs chimiques utilisés dans cette étude.

courbe grise), on peut attribuer cette seconde vague à une réduction centrée sur le ligand polypyridinique (figure 6B).

Forts de ces informations, nous nous sommes attachés à déterminer les propriétés catalytiques du complexe $[\text{Co}(\text{babppy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ pour la réduction des protons de l'eau. Pour y parvenir, les équivalents réducteurs nécessaires à la production d'hydrogène ont été fournis par des réducteurs chimiques (sels d'euprium(II), typiquement) dont on connaît le potentiel redox (figure 7) en solution. Ainsi, le recours à un excès de Eu^{II}-DTPA (+1,14 V vs. NHE) en combinaison avec le complexe $[\text{Co}(\text{babppy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ dans un tampon aqueux à pH 7 a permis de générer de l'hydrogène là où un réducteur plus faible, Eu^{II}-EGTA (+0,81 V vs. NHE), est inefficace. Ces expériences, associées à des mesures de voltampérométrie linéaire réalisées dans les mêmes conditions, nous ont permis de déterminer une surtension minimale de 650 mV, requise par le catalyseur pour fonctionner efficacement.

Comme décrit précédemment, différents mécanismes catalytiques peuvent être invoqués pour expliquer la production d'hydrogène observée dans ces conditions, certains impliquant notamment la participation du ligand réductible. Cependant, une réduction centrée sur le ligand peut être

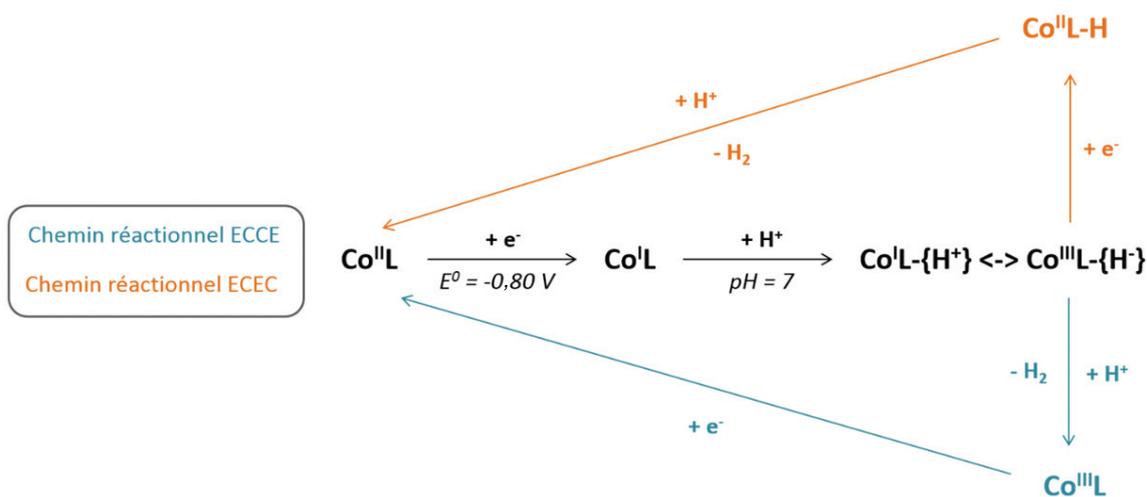


Figure 8 - Chemins réactionnels potentiels suivis par le catalyseur $[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ lors de la réduction des protons de l'eau en tampon Tris-HCl (pH 7). Par souci de simplicité, le ligand bapbpy est noté L.

exclue, Eu^{II} -DTPA n'étant pas un réducteur suffisamment puissant pour la permettre. Ainsi, une première étape de protonation (réaction chimique, notée C) se produit immédiatement après la réduction du catalyseur à l'état Co(I) (transfert d'électron, noté E). Cette protonation s'accompagne d'une réorganisation électronique au sein du complexe, conduisant à la formation d'un intermédiaire de type hydrure de cobalt(III), $\text{Co}(\text{III})\text{L}\text{-H}$. À ce stade, deux voies alternatives peuvent être considérées : une seconde étape de protonation (C) permettant la production d'hydrogène avant qu'une réduction finale ne régénère le complexe de Co(II) initial (figure 8, voie ECCE en bleu), ou un second transfert d'électron (E) conduisant à la formation d'un hydrure de cobalt(II), $\text{Co}(\text{II})\text{L}\text{-H}$, hautement réactif vis-à-vis d'une protonation (figure 8, voie ECEC en orange).

La protonation de l'hydrure de cobalt(III), impliquée dans la première séquence proposée (figure 8, voie ECCE), requiert généralement un environnement fortement acide. Ce chemin catalytique apparaît donc peu susceptible d'être emprunté par le système catalytique dans les conditions de pH neutre retenues pour cette étude. La séquence de type ECEC (figure 8) constitue ainsi comme la voie catalytique la plus probable dans ces conditions. L'ensemble de ces résultats met en évidence la possibilité d'utiliser un catalyseur reposant sur un métal non noble en milieu purement aqueux et à un pH neutre (limitant notamment les problèmes de corrosion) pour parvenir à la production d'hydrogène [8]. La connaissance du mécanisme catalytique suivi par ce catalyseur dans des conditions pertinentes pour son intégration au sein de dispositifs photo-électrochimiques est capitale pour s'assurer de leurs futures bonnes performances.

Au cœur : le stockage transitoire de l'énergie

Ces études illustrent la diversité des approches développées au sein de l'équipe SolHyCat pour répondre aux défis scientifiques que posent la transition énergétique. Parmi ceux-ci, la question du stockage transitoire de l'énergie issue des technologies dites « renouvelables » est centrale. Les photo-électrodes moléculaires pour la photodissociation de l'eau en hydrogène et en oxygène constituent l'une des nombreuses solutions potentielles aujourd'hui à l'étude. La compréhension des transferts d'électrons y prenant place est un élément-clé du développement de dispositifs efficaces.

L'étude minutieuse de la dynamique des transferts électrochimiques interfaciaux et la résolution de mécanismes catalytiques tels que présentés ici apportent ainsi un éclairage important sur ces processus complexes.

L'auteur remercie le LabEx Arcane (ANR-11-LABX-0003-01) pour son soutien via son axe de recherches en chimie bio-inspirée, le programme européen COST CM1202 « *Perspect-H₂O* », ainsi que tous les collaborateurs impliqués dans ces projets, en particulier Vincent Artero (directeur de thèse) et Murielle Chavarot-Kerlidou (co-encadrante de thèse).

- [1] Grimaud A., Tarascon J.-M., Les batteries : évolution et vision, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 24.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Queyriaux N., Lefebvre J.-F., Artero V., Chavarot-Kerlidou M., L'hydrogène : de la catalyse bio-inspirée à la construction de (photo-)électrodes moléculaires, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 51.
- [5] Pellegri Y., Odobel F., Les cellules photovoltaïques hybrides à colorant de type p : stratégies pour augmenter la tension de circuit ouvert, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 61.
- [6] Queyriaux N., Wahyuno R.A., Fize J., Gablin C., Wachtler M., Martinez E., Léonard D., Dietzek B., Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Aqueous photocurrent measurements correlated to ultrafast electron transfer dynamics at ruthenium tris diimine sensitized NiO photocathodes, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, p. 5891.
- [7] 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.
- [8] Queyriaux N., Giannoudis E., Windle C.D., Roy S., Pécaut J., Coutsolelos A.G., Artero V., Chavarot-Kerlidou M., A noble metal-free photocatalytic system based on a novel cobalt tetrapyrrolyl catalyst for hydrogen production in fully aqueous medium, *Sustainable Energy & Fuels*, **2018**, 2, p. 553 (doi: 10.1039/C7SE00428A).

Nicolas QUEYRIAUX,

vient de terminer son postdoctorat au Département de Chimie de l'Université d'Uppsala (Suède) au sein du groupe de Chimie Physique et débutera un nouveau projet postdoctoral au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse en décembre 2018.

Il a reçu le prix de thèse « Recherche » 2017 de l'interdivision Énergie de la Société Chimique de France.



*nicolas.queyriaux@lcc-toulouse.fr