

Catalyseurs alternatifs pour les technologies hydrogène

Une approche bio-inspirée

Résumé Les hydrogénases sont des enzymes très efficaces qui catalysent de manière réversible et extrêmement rapide la production ou l'oxydation de l'hydrogène, permettant d'envisager à terme le remplacement du platine comme catalyseur dans les technologies de l'hydrogène. Si la fragilité de ces enzymes naturelles freine leur intégration au sein d'électrolyseurs ou de piles à combustible à membranes échangeuses de proton, leurs sites actifs sont une source d'inspiration pour développer des catalyseurs alternatifs, dits bio-inspirés, qui possèdent quant à eux à la fois l'activité et la stabilité requises pour une intégration technologique. Grâce aux outils des nanosciences, on peut alors développer des électrodes modifiées, optimiser leurs performances électrocatalytiques et les intégrer dans des dispositifs technologiques.

Mots-clés Hydrogène, enzymes, chimie de coordination, chimie de surface, nanostructuration.

Abstract Alternative catalysts for hydrogen technologies: a bio-inspired approach

Hydrogenase enzymes are very efficient catalysts for the hydrogen production and uptake, holding promises for developing platinum-group metal-free catalysts to be used in hydrogen technologies. While enzymes themselves are too fragile to be implemented in proton-exchange membrane electrolyzers or fuel cells, their active sites may inspire for developing so-called bioinspired alternative catalysts displaying the activity and stability levels required for technological integration. Using nanochemical tools, molecular-engineered electrode materials can be developed and optimized for implementation into technological devices.

Keywords Hydrogen, enzymes, coordination chemistry, surface functionalization, nanostructuration.

L'hydrogène, un vecteur énergétique prometteur

Le plus grand défi de la transition écologique réside certainement dans le stockage, à la fois massif et durable, des énergies renouvelables, essentiellement solaires et éoliennes. Si le stockage électrochimique dans les batteries permet une grande flexibilité et une efficacité maximale, cette technologie n'est pas adaptée pour lisser l'intermittence des sources renouvelables à l'échelle de territoires et des saisons [1]. En revanche, la formation de liaisons chimiques, comme la liaison H-H dans l'hydrogène moléculaire (ou dihydrogène, H₂), formé par électrolyse de l'eau, permet de stocker sur le long terme de grandes quantités d'énergie :



Elles peuvent ensuite être converties, à la demande et avec un bon rendement, en énergie électrique grâce à une pile à combustible, et ce sans produire aucun gaz à effet de serre, polluant atmosphérique ou autre déchet, mais seulement de l'eau [2] :



Cependant, la production d'hydrogène comme son oxydation sont des processus multiélectroniques complexes qui nécessitent des catalyseurs si l'on veut les mettre en œuvre à relativement basse température dans les dispositifs électrochimiques à membrane échangeuse de proton (PEM, « proton exchange membrane ») [3]. Si le haut rendement de ces technologies leur ouvre de nombreux marchés, ces dispositifs sont encore bien trop chers, notamment parce qu'ils renferment des catalyseurs à base de métaux nobles, comme le platine, qui, dans la perspective d'une production en série, représenteraient jusqu'à 20 % de leur prix. Il y a donc nécessité à mettre au point des catalyseurs alternatifs, utilisant les métaux

abondants et bon marché de la première série de transition comme le nickel, le cobalt ou le fer.

Les hydrogénases

Certains organismes, bactéries ou microalgues, possèdent naturellement la capacité de produire ou d'oxyder l'hydrogène de manière catalytique dans des conditions douces de température et de pression. Par exemple, la bactérie *Ralstonia eutropha* vit grâce à un métabolisme basé sur la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène, le même processus que celui à l'œuvre dans une pile à combustible ! Cette activité n'est possible que parce que ces organismes expriment des métalloenzymes appelées hydrogénases, qui catalysent la réaction (1) de manière réversible, c'est-à-dire au voisinage immédiat du potentiel apparent du couple H⁺/H₂, et à grande vitesse (une enzyme hydrogénase produit ou oxyde de 1 500 à 9 000 molécules d'hydrogène par seconde à pH 7 et 37 °C).

Il existe deux classes d'hydrogénases (figure 1) catalysant la réaction (1), que l'on distingue par le contenu en métaux de leur site actif, qui est constitué soit de nickel et de fer (hydrogénases [NiFe]), soit de deux atomes de fer (hydrogénases [FeFe]). Les deux atomes métalliques sont connectés par des ponts thiolate, soit appartenant à des résidus cystéine de la chaîne protéique (hydrogénases [NiFe]), soit constitutifs d'un petit ligand dithiométhylamine (hydrogénases [FeFe]). Les atomes de fer sont coordonnés par des ligands assez inattendus chez les organismes vivants : monoxyde de carbone (CO) et cyanure (CN⁻), ce qui classe ces enzymes parmi les rares exemples de molécules organométalliques en biologie. La présence de sites basiques (représentés en orange sur la figure 1) comme certains ligands thiolates terminaux du site actif des hydrogénases [NiFe] ou la fonction amine du ligand dithiométhylamine des hydrogénases [FeFe] constitue un

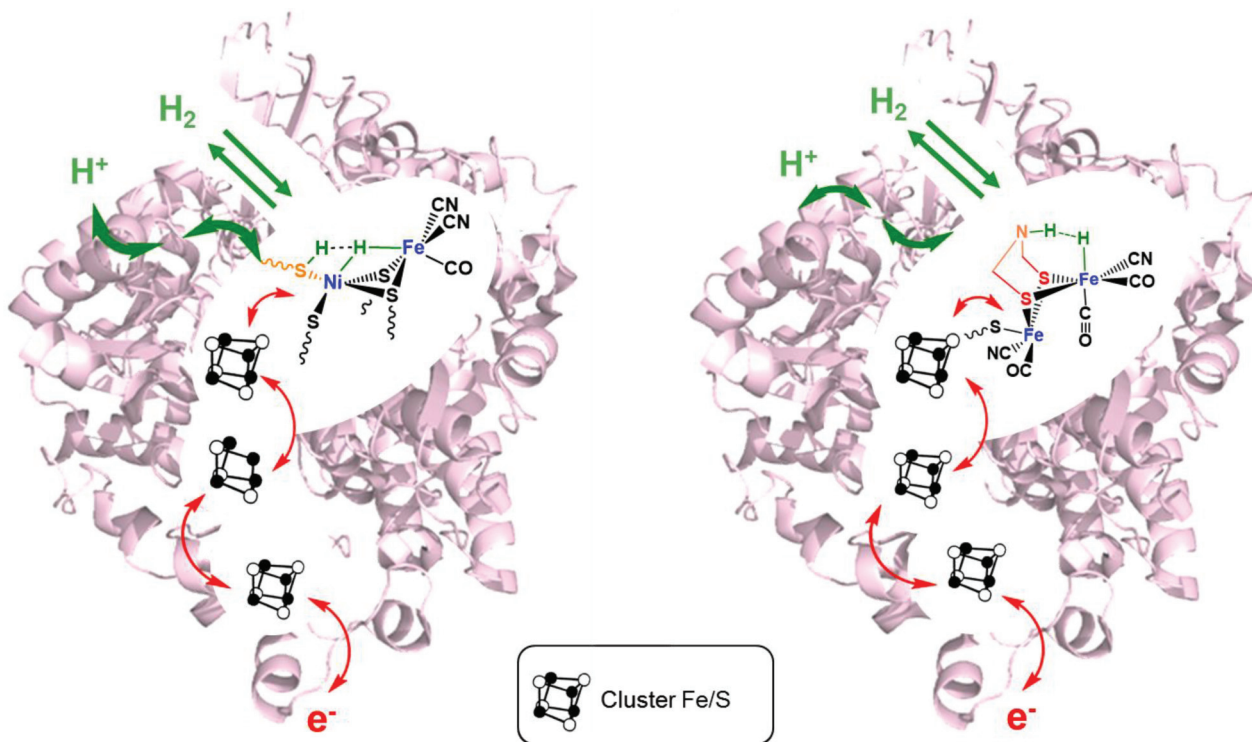


Figure 1 - Représentation schématique de la structure des hydrogénases [NiFe] (à gauche) et [FeFe] (à droite) dans leur état le plus réduit. Les chemins de diffusion des protons et de l'hydrogène moléculaire sont représentés en vert, la conduction électronique *via* les clusters Fe/S est indiquée en rouge.

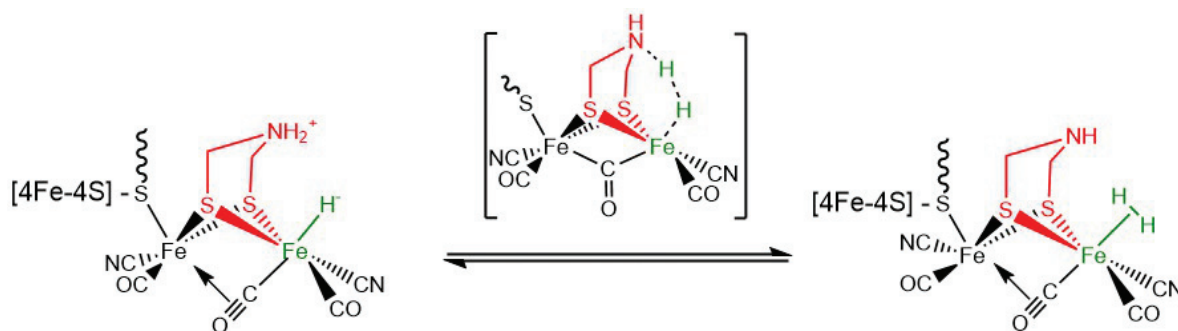


Figure 2 - Mécanisme de formation ou rupture de la liaison H-H *via* l'interaction proton-hydrure (ou interaction dihydrogène) au site actif des hydrogénases [FeFe].

élément structural jouant un rôle crucial au cours du cycle catalytique en facilitant les réactions de protonation ou de déprotonation.

Au sein de l'enzyme, une chaîne de clusters fer-soufre, distants les uns des autres de moins de 15 Å, permet aux électrons de circuler entre le site actif et la surface de la protéine où interviennent les partenaires physiologiques des hydrogénases (figure 1). De la même manière, des chemins préférentiels pour le transfert des protons d'une part et pour la circulation des gaz d'autre part ont été identifiés au sein des enveloppes protéiques. Ainsi, les hydrogénases sont de véritables petites usines à hydrogène dont la logistique de transport des électrons, des protons et des gaz est optimisée.

Modèles bio-inspirés des hydrogénases

Grâce aux informations structurales et mécanistiques extraites de l'étude de ces enzymes, nous avons d'abord développé une approche biomimétique visant à reproduire quasi à l'identique les propriétés structurales, spectroscopiques, voire fonctionnelles des hydrogénases [NiFe]. Les plus récents développements de ces travaux ont été récemment décrits dans ce journal [4]. En parallèle, nous avons poursuivi une

approche bio-inspirée qui ne vise pas à une telle copie, fidèle dans les moindres détails, de la structure du site actif d'une enzyme, mais qui sélectionne certains éléments-clés structuraux qui régissent son activité, puis exploite le formidable potentiel de la chimie de synthèse et la diversité apportée par le tableau périodique des éléments pour développer de nouveaux catalyseurs avec des performances élargies.

Le motif-clé structural qui a retenu notre attention est la présence, au voisinage immédiat d'un site métallique insaturé, d'un site basique décrit plus haut. Celui-ci peut d'une part jouer le rôle de relais de protons au cours du mécanisme catalytique, autorisant des processus où le transfert d'électron est couplé à un transfert de proton pour stabiliser les intermédiaires réactionnels, et d'autre part permettre de faciliter la formation de la liaison H-H en favorisant de manière entropique l'interaction entre un proton porté par ce relais de proton et un ligand hydrure porté par le métal (figure 2). À l'inverse, une molécule de dihydrogène sera activée par polarisation entre ce site basique et le site métallique, acide de Lewis (figure 2), facilitant ainsi sa rupture hétérolytique en un proton et un hydrure. En effet, l'établissement de diagrammes de Tafel adaptés aux catalyseurs moléculaires de production d'hydrogène a montré que les systèmes les plus performants sont

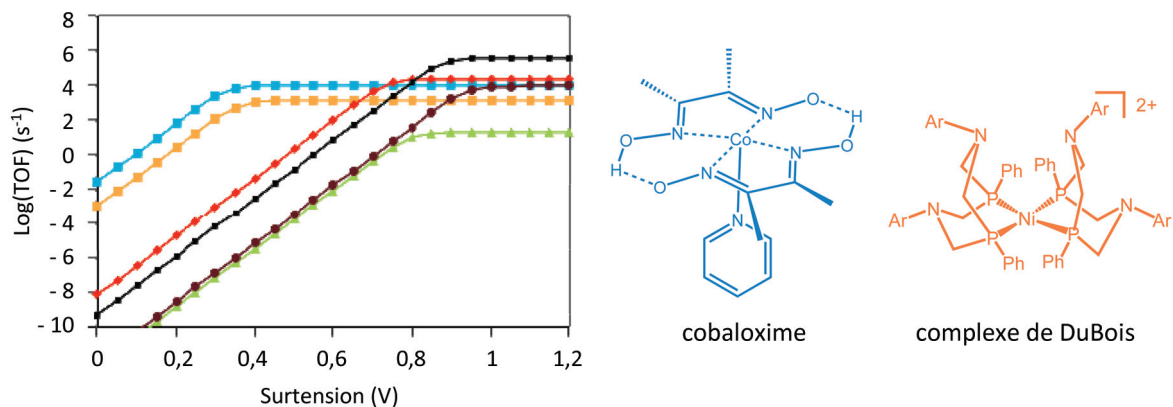


Figure 3 - Diagrammes catalytiques de Tafel pour la production d'hydrogène et représentation des structures d'une cobaloxime (en bleu) et d'un complexe bisdiphosphine de nickel de DuBois (orange). Les courbes rouge et verte correspondent à des complexes NiFe [4] et NiMn [12] inspirés du site actif des hydrogénases [NiFe], la courbe noire au complexe tétraphénylporphyrine de fer et la courbe marron à un complexe de manganèse [13].

ceux qui possèdent de tels relais de protons correctement positionnés au voisinage du site métallique (figure 3) [5].

Ces diagrammes, initialement établis par Cyrille Costentin et Jean-Michel Savéant (Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire, Université Paris Diderot, CNRS) pour les catalyseurs moléculaires de réduction de CO₂, montrent comment la fréquence de cycle catalytique (ou « turn-over frequency », TOF) dépend de la force motrice de la réaction, ici la surtension par rapport au potentiel thermodynamique apparent du couple H⁺/H₂ (nous avons au préalable montré comment déterminer ce dernier en milieu non aqueux et en présence de diverses sources de protons [6]). Les catalyseurs les plus performants sont ceux qui présentent les TOF les plus hauts pour la force motrice la plus faible, donc ceux dont les courbes de Tafel catalytiques sont situées le plus haut et à gauche du diagramme. On voit ainsi que les cobaloximes, qui présentent des sites de fixation de proton entre deux fonctions oxime libres (figure 3) et les complexes de DuBois possédant des fonctions amines protonables pendantes (figure 3, voir plus loin) se détachent des autres catalyseurs étudiés.

Les complexes diimine-dioxime de cobalt (figure 4), apparentés aux cobaloximes, possèdent un ligand tétradentate, gage d'une stabilité exceptionnelle vis-à-vis de l'hydrolyse, et conservent un site de fixation de proton. Grâce à cette fonction, et de manière similaire aux hydrogénases, ces complexes

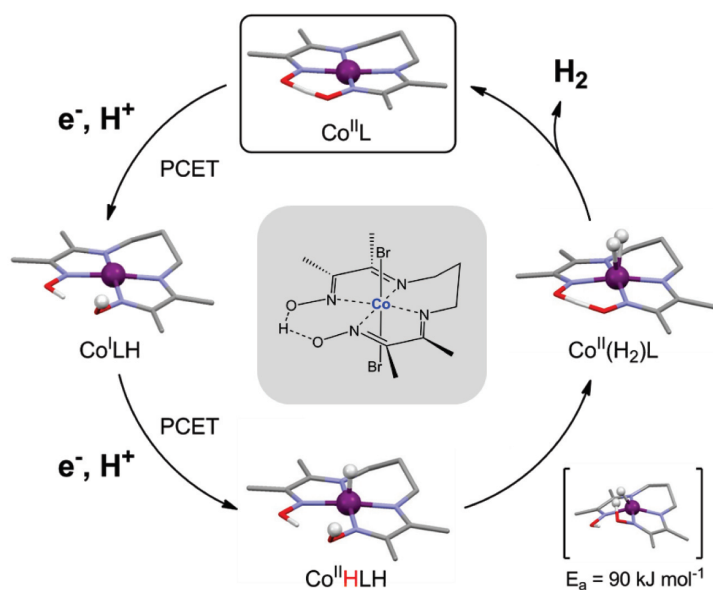


Figure 4 - Structure d'un complexe diimine-dioxime de cobalt (au centre) et mécanisme catalytique mettant en évidence une interaction proton-hydrure pour la production d'hydrogène.

peuvent s'adapter aux conditions acido-basiques du milieu et catalyser la production d'hydrogène avec de faibles surtensions sur une large gamme de pH [7]. Une étude de chimie théorique, menée en collaboration avec Martin J. Field (Institut de Biologie Structurale, Université Grenoble Alpes, CNRS, CEA Grenoble), a confirmé que la protonation du pont entre ces fonctions oxime accompagne la réduction de Co(II) en Co(I). La protonation du centre Co(I) intervient alors, couplée à une seconde étape de réduction, pour générer un complexe hydrure de cobalt(II) possédant toujours un pont oxime protoné (figure 4).

On voit ainsi comment une bonne compréhension des principes de fonctionnement d'une enzyme permet de sélectionner la structure minimale nécessaire à l'activité (ici un seul centre métallique suffit), puis d'améliorer de manière significative les performances d'un catalyseur (ici par l'addition de sites relais de proton).

Du catalyseur moléculaire au nanomatériau électrocatalytique

De telles caractéristiques se retrouvent dans les catalyseurs développés par Daniel DuBois (figure 3), qui combinent des éléments structuraux pris aux sites actifs des deux types d'hydrogénases. On retrouve en effet dans ces complexes mononucléaires l'ion nickel des hydrogénases [NiFe] et une fonction amine incorporée cette fois dans un ligand diphosphine plutôt que dans le cofacteur dithiolate des hydrogénases [FeFe] (figure 1). Ces composés forment, avec les cobaloximes, la seconde famille de catalyseurs moléculaires la plus efficace pour la production d'hydrogène. C'est cette famille de catalyseurs qui a été choisie pour développer des matériaux d'électrodes en collaboration avec l'équipe de Serge Palacin et Bruno Jusselme (Université Paris Saclay, CNRS, CEA Saclay) [8]. En combinant nanosciences et chimie bio-inspirée, nous avons pu élaborer pour la première fois un matériau capable, comme le platine, de catalyser aussi bien la production d'hydrogène que son oxydation. Un complexe bis-diphosphine de nickel a été modifié au niveau de ses ligands de manière à pouvoir le greffer de manière covalente sur des nanotubes de carbone (figure 5) choisis pour leur importante surface spécifique et leur grande conductivité électrique. Déposé sur une électrode et testé en configuration de demi-pile, ce matériau bio-inspiré se révèle extrêmement stable et capable de fonctionner de manière réversible pour la production d'hydrogène et son oxydation à pH = 0 en milieu aqueux,

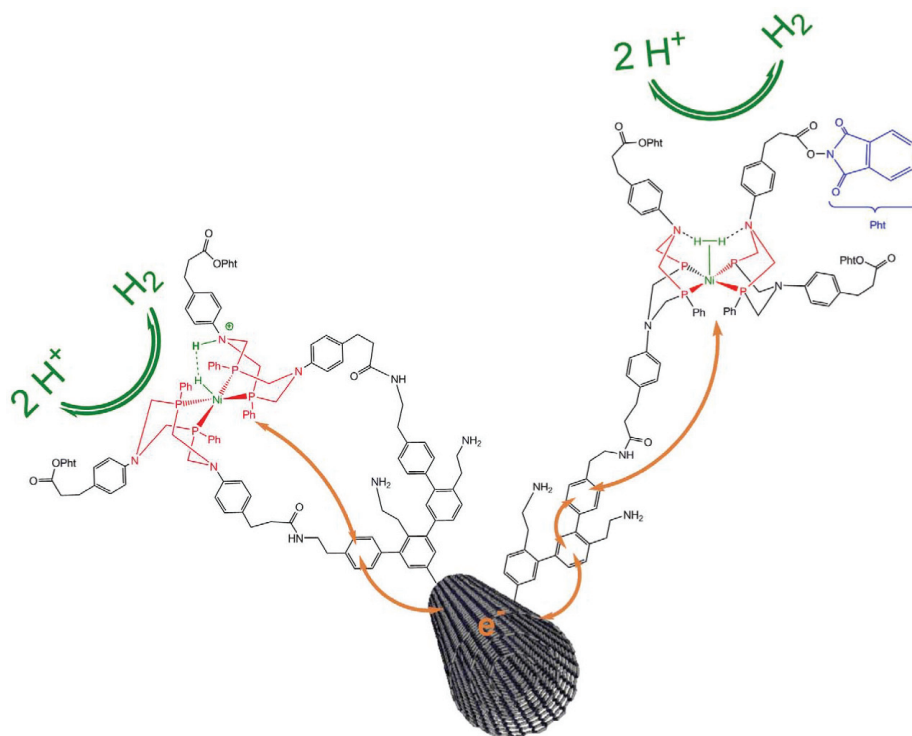


Figure 5 - Représentation schématique de la structure et de la réactivité du matériau obtenu par greffage du catalyseur bio-inspiré nickel-bisdiphosphine sur nanotubes de carbone. Les électrons sont échangés entre les nanotubes et le complexe qui catalyse la réduction des protons en hydrogène ou l'oxydation de ce dernier grâce aux fonctions amine.

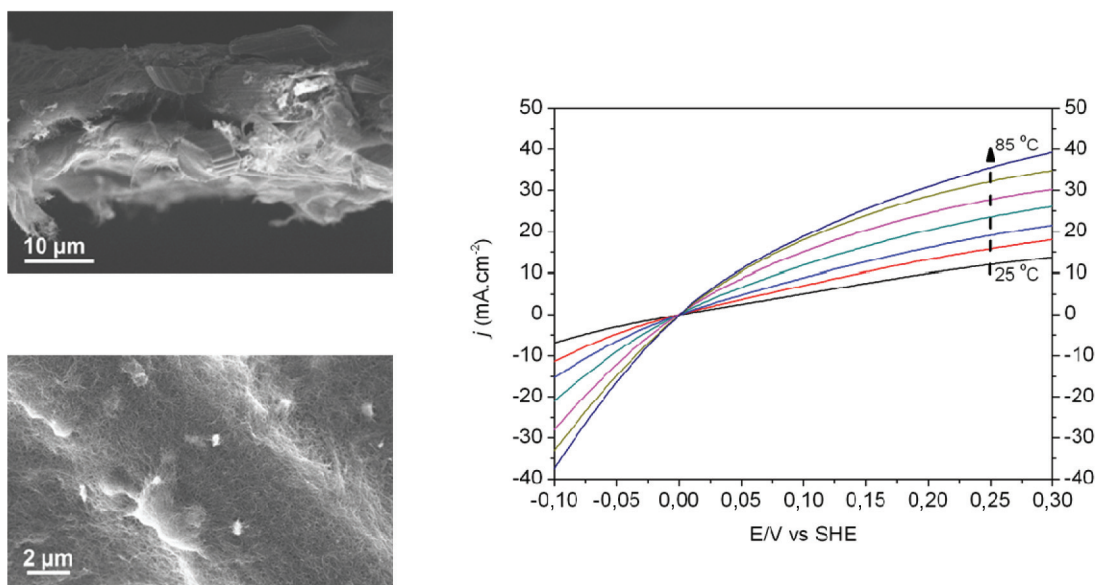


Figure 6 - À gauche : images de microscopie électronique d'une électrode à base de microfibrilles de carbone et de nanotubes de carbone fonctionnalisés comme indiqué en figure 5 (en bas, on voit comment les nanotubes de carbone s'organisent en couche fine autour des microfibrilles). À droite : courbes de polarisation mesurées à différentes températures pour ce matériau plongé dans une solution H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} \sim 0$) et en présence de 1 atm. d'hydrogène.

ce qui lui permet d'être compatible avec les technologies PEM [9]. Cerise sur le gâteau, ce matériau tolère la présence de CO, un polluant notoire de l'hydrogène produit à partir de gaz naturel par reformage catalytique ou *via* la pyrolyse de la biomasse, poison irréversible des catalyseurs platinés. À ce stade, une première pile à combustible PEM (PEMFC, « proton exchange membrane fuel cell ») sans platine a pu être développée, en collaboration avec P. Chenevier, A. Martinet et B. Jousset (CEA) [10]. L'étape suivante a donc consisté à améliorer les densités de courant. Les premiers matériaux délivraient 1-2 mA cm^{-2} à 300 mV de surtension. Nous avons d'abord montré qu'en organisant les nanotubes de carbone autour de microfibrilles de carbone, il est possible d'augmenter

la surface électrochimiquement active, et donc le chargement en catalyseur moléculaire, d'un facteur 10, amenant la densité de courant catalytique pour l'oxydation d'hydrogène à 40 mA cm^{-2} à 85 °C et 300 mV de surtension (figure 6) [9]. En parallèle et en collaboration avec Alan Le Goff (Département de Chimie Moléculaire, CNRS, Université Grenoble Alpes), l'utilisation d'un complexe possédant des résidus arginine en sphère de coordination externe a permis d'atteindre 15 mA cm^{-2} à 100 mV de surtension [11]. La combinaison de ces deux approches est en cours et devrait permettre de mettre au point des catalyseurs compétitifs au platine pour l'utilisation en PEMFC. Nous avons d'ailleurs montré que ces matériaux pouvaient avantageusement remplacer les

bio-électrodes à base d'hydrogénases dans les biopiles à combustible H₂/O₂ [11].

Reste à optimiser l'environnement du catalyseur

L'élaboration de nouveaux systèmes bio-inspirés pour l'électrocatalyse moléculaire supportée nécessite une approche qui intègre plusieurs disciplines de la chimie : biochimie, chimie de coordination, électrochimie et nanosciences. L'immobilisation des complexes bio-inspirés sur nanotubes de carbone leur confère d'une part une stabilité exceptionnelle, et d'autre part des propriétés nouvelles leur permettant de fonctionner à l'équilibre électrochimique et de manière réversible. Ce domaine de recherches ouvre ainsi de nombreuses perspectives pour le développement des énergies alternatives en permettant de lever des verrous majeurs pour le développement de nouvelles technologies. Au-delà de l'imitation du site actif de l'enzyme à l'origine de cette activité, il faut maintenant reproduire autour du catalyseur bio-inspiré un environnement semblable à celui que l'enzyme procure à son site actif. Il s'agit de le connecter non seulement aux nanotubes de carbone conducteurs, qui reproduisent la fonction de la chaîne de clusters Fe/S, mais aussi d'optimiser des réseaux de diffusion de gaz et de protons afin de positionner chaque catalyseur à l'interconnexion de ces trois réseaux de transport d'électrons, de protons et d'hydrogène. La compréhension d'une telle organisation de l'échelle nano à l'échelle micro est en cours *via* diverses techniques de microscopie électronique, d'absorption et de diffraction X ou de diffusion des neutrons.

[1] Queyriaux N., Photoélectrodes moléculaires : comprendre et maîtriser les transferts électroniques, *L'Act. Chim.*, **2018**, 434, p. 26.

[2] Artero V., Guillet N., Fruchart D., Fontecave M., L'hydrogène, une énergie propre pour demain ?, *Pour la Science*, **2011**, 405, p. 26.

[3] Artero V., Bioinspired catalytic materials for energy-relevant conversions, *Nat. Energy*, **2017**, 2, p. 17131.

[4] Brazzolotto D., La Nature fait bien les choses : quand la chimie s'en inspire... , *L'Act. Chim.*, **2018**, 432, p. 41.

[5] Artero V., Saveant J.-M., Toward the rational benchmarking of homogeneous H₂-evolving catalysts, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, p. 3808.

[6] Fourmond V., Jacques P.A., Fontecave M., Artero V., H₂ Evolution and molecular electrocatalysts: determination of overpotentials and effect of homoconjugation, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, p. 10338.

[7] Kaeffer N., Chavarot-Kerlidou M., Artero V., Hydrogen evolution catalyzed by cobalt diamine²⁺dioxime complexes, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, p. 1286.

[8] 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 H₂ production and uptake, *Science*, **2009**, 326, p. 1384.

[9] Coutard N., Kaeffer N., Artero V., Molecular engineered nanomaterials for catalytic hydrogen evolution and oxidation, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, p. 13728.

[10] 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, p. 2050.

[11] Le Goff A., Des enzymes aux catalyseurs bio-inspirés pour les piles à combustible sans métaux nobles, *L'Act. Chim.*, **2018**, 433, p. 17.

[12] Fourmond V., Canaguier S., Golly B., Field M.J., Fontecave M., Artero V., A nickel-manganese catalyst as a biomimic of the active site of NiFe hydrogenases: a combined electrocatalytic and DFT mechanistic study, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, p. 2417.

[13] Brazzolotto D., Gennari M., Queyriaux N., Simmons T.R., Pécaut J., Demeshko S., Meyer F., Orio M., Artero V., Duboc C., Nickel-centred proton reduction catalysis in a model of [NiFe] hydrogenase, *Nat. Chem.*, **2016**, 8, p. 1054.

Vincent ARTERO,

Directeur de recherche au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux* et responsable du Labex Arcane pour le développement d'une chimie bio-motivée à Grenoble.

Il a reçu le prix Chercheur confirmé 2018 de la division Chimie physique de la Société Chimique de France (SCF) et de la Société Française de Physique (SFP).



*UMR Université Grenoble Alpes, CNRS et CEA.
Courriel : vincent.artero@cea.fr

Suivez les actus de la SCF,
du RJ-SCF et de la Chimie

 Facebook Société Chimique de France

 Twitter @reseauSCF

 Facebook Réseau des Jeunes Chimistes-SCF

 Twitter @RJ_SCF