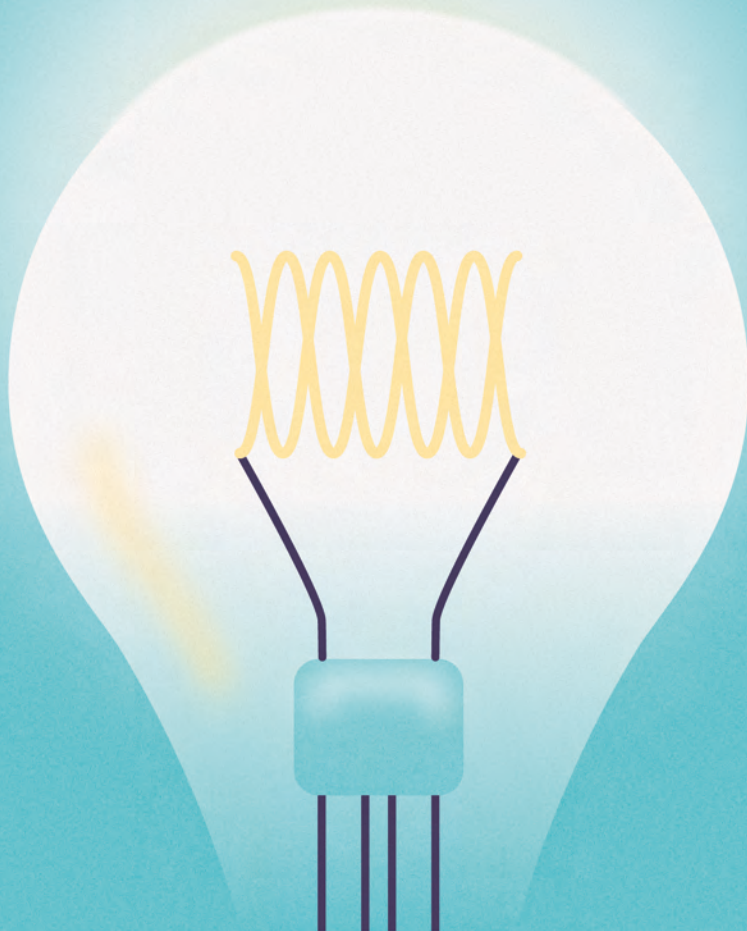




ÉNERGIES « NOUVELLES » ET SOCIÉTÉ

LA TRANSITION ÉNERGÉTIQUE ACTUELLE

À LA CROISÉE DES CHEMINS ET DES SAVOIRS



DIRECTION

Patrick Schembri & Hynd Remita

WORKSHOP MOMENTOM

21 novembre 2019
MSH Paris-Saclay



8

ÉNERGIES « NOUVELLES » ET SOCIÉTÉ

*La transition énergétique actuelle
à la croisée des chemins et des savoirs*

WORKSHOP MOMENTOM

21 novembre 2019

MSH Paris-Saclay

DIRECTION

Patrick Schembri

Hynd Remita



©MSH Paris-Saclay Éditions, 2021.

4, avenue des Sciences, 91190 Gif-sur-Yvette

www.msh-paris-saclay.fr

ISBN 978-2-490369-07-2

S'inspirer de la nature pour produire de l'énergie

Photosynthèse artificielle à l'Université Paris-Saclay

Ally AUKAULOO

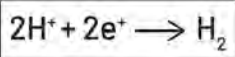
RÉSUMÉ

La photosynthèse est le processus qui utilise la lumière du soleil comme unique apport d'énergie pour chasser le dioxyde de carbone (CO_2) de notre atmosphère et le convertir en un vecteur d'énergie chimique. Comprendre le fonctionnement de l'appareil photosynthétique dans le monde du vivant est une étape clé vers le développement de systèmes artificiels qui seraient capables de reproduire les processus de captage de la lumière, couplés à la catalyse de transformation de l'eau et du CO_2 (Sanderson, 2008). Les chimistes du monde entier consacrent beaucoup d'efforts à la mise au point de molécules et de matériaux pour la production de carburant solaire, se rapprochant ainsi d'une économie alimentée par des sources d'énergie neutres en carbone. Les énormes défis consistent à développer des matériaux avancés, peu coûteux et éco-compatibles, capables de capter la lumière pour activer et transformer des molécules très stables, à savoir l'eau et le dioxyde de carbone – les ingrédients clés – en nouvelles molécules pour nos besoins.

Les chimistes et les biologistes ont toujours été émerveillés par la nature qui, lors de la mise au point de la vie aérobique¹, a développé des enzymes, des machines moléculaires très sophistiquées, capables de capter l'énergie solaire pour extraire les ingrédients nécessaires à la production d'hydrogène (Aukaaloo, Leibl & Rutherford, 2007). Le dihydrogène, H_2 , plus connu par le grand public sous le nom d'hydrogène, constitue la plus petite molécule en chimie. La réaction de formation de H_2 , probablement celle que nous apprenons dès le lycée, consiste à combiner

¹ On qualifie ainsi la vie qui dépend de la présence d' O_2 .

des protons (charges positives) et des électrons (charges négatives) selon la réaction décrite dans l'équation 1².



Équation 1

Cette réaction renferme une grande quantité d'énergie dans la liaison chimique qui relie les deux atomes d'hydrogène³. Lors de sa combustion avec la molécule d'oxygène, elle libère cette énergie et produit de l'eau comme seul sous-produit. L'hydrogène apparaît alors comme le carburant le plus propre, car il exclut la production de dioxyde de carbone, « la molécule tueuse du climat⁴ ». Récemment, le président de la République a clairement annoncé l'intention de la France de se doter d'une économie basée sur l'hydrogène (Benchabane, 2020). Bien que différentes technologies soient déjà en place pour démarrer la transition vers ladite économie, les défis d'ordre scientifique et technologique qui lui sont associés demeurent de grande ampleur. En effet, comme toute commodité, l'hydrogène doit être produit, avant d'être transformé, transporté, stocké, puis distribué pour un usage final. Concernant sa production, à l'heure actuelle, il existe différentes méthodes, chacune avec des contraintes⁵. À cet égard, le rêve des chimistes et des biologistes est de s'inspirer des processus naturels afin d'utiliser l'énergie solaire, comme seule source d'énergie, ainsi que l'eau et le dioxyde de carbone pour la production d'un carburant propre. Cette recherche est souvent critiquée en raison de la difficulté qu'elle révèle pour percer les secrets de la nature. De surcroît, elle l'est tout autant pour reproduire de telles activités issues de la nature, lesquelles sont encore inégalées.

² Programme de la classe de première : couple d'oxydoréduction.

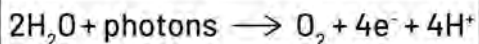
³ Pour plus d'informations, cf. la fiche « Hydrogène énergie » sur le site *Connaissance des énergies* : <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/hydrogene-energie> (page consultée le 01/04/2021).

⁴ Cf. la page dédiée à « L'effet de serre » sur le site de Météo France : <http://www.meteofrance.fr/climat-passe-et-futur/comprendre-le-climat-mondial/leffet-de-serre-et-autres-mecanismes> (consultée le 01/04/2021).

⁵ Voir la contribution de Loïc Assaud dans le présent ouvrage, p. 133-150.

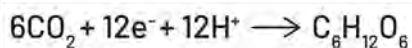
Ainsi, peut-on rappeler la célèbre citation d'Aristote, « ce qui est impossible et probable est meilleur que ce qui est possible et improbable ».

L'approche dite biomimétique de la photosynthèse naturelle, également évoquée sous l'expression de photosynthèse artificielle, consiste à extraire les grands principes du mode de fonctionnement de l'appareil photosynthétique et de les répliquer au sein des modèles synthétiques élaborés par les chimistes (Barber & Tran, 2013). Dans la nature, le processus qui représente la première étape de la photosynthèse est appelé la *photo-oxydation* de l'eau. Il peut être représenté sous la réaction décrite dans l'équation 2 (Dau & Zaharieva, 2009).



Équation 2

Dans les organismes photosynthétiques, ces électrons et protons sont ensuite utilisés pour réduire le CO_2 , ce qui engendre sa transformation vers des molécules particulièrement riches en énergie, tels des sucres (Équation 3).



Équation 3

En revanche, au sein de certains micro-organismes, il existe des enzymes appelées *hydrogénases*, capables de produire de l'hydrogène en récupérant les électrons et les protons issus de la photo-oxydation de l'eau (Schilter *et al.*, 2016).

Afin de répliquer les processus en lien avec la photosynthèse naturelle, les chimistes doivent procéder en différentes étapes par référence aux trois « C » : Captage, Conversion et Catalyse. Le captage de l'énergie solaire a plutôt bien avancé, grâce à l'effort considérable qui a été déployé dans la recherche sur les matériaux pour des applications en

photovoltaïque⁶ (Martínez-Díaz, Torre & Torres, 2010 ; Hagfelt & Grätzel, 2000). Toutefois, les défis remportés dans le captage de l'énergie lumineuse pour réaliser les transformations chimiques, telles que celles indiquées plus haut, nécessitent un autre tour de force, celui d'accumuler des charges (+ et -) à des énergies qui thermodynamiquement peuvent permettre ces réactions d'avoir lieu (Équations 1, 2 et 3). Par ailleurs, la présence de catalyseurs est essentielle pour accélérer cinétiquement ces réactions. Un catalyseur peut être pensé comme un objet contenant un ou plusieurs ions métalliques qui vont organiser les molécules dans la bonne topologie, en diminuant l'énergie nécessaire pour la transformation chimique. La recherche sur les catalyseurs efficaces dans le domaine de la photosynthèse artificielle constitue le nerf de la guerre pour basculer de la recherche fondamentale à l'application industrielle (White & Bercaw, 2002).

Par souci de clarté, nous allons examiner, dans un premier temps, comment la nature utilise des photons pour récupérer des électrons et des protons de l'eau. Dans un second temps, nous présenterons certaines applications, notamment celle qui consiste à transformer le dioxyde de carbone en carburant.

L'étude de la photosynthèse naturelle : comment reproduire artificiellement la photo-oxydation de l'eau pour produire de l'hydrogène ?

La nature a développé une seule enzyme appelée *photosystème II*, capable de réaliser les trois « C », à savoir : *capter* l'énergie solaire, la *convertir* en une séparation de charges suivie par une accumulation de charges, puis *catalyser* la réaction d'oxydation de l'eau (Équation 2). Sur la figure 1, une vue artistique de la structure cristallographique est représentée, laquelle a été obtenue par Shen et ses collaborateurs en 2011 après plusieurs décennies d'efforts ! (Suga *et al.*, 2019).

⁶ Cf. le site de l'Institut Photovoltaïque d'Île-de-France (IPVF) : <https://www.chimieparitech.psl.eu/recherche/les-laboratoires/ipvf/> (consulté le 01/04/2021). Cf. également Lincot, 2019.

catalytique naturel, le Centre de Dégagement d'Oxygène (CDO), lequel contribue à la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène. Cette réaction reste le défi le plus difficile à relever pour les chimistes. Avec des efforts sans relâche, ces dernière-s sont parvenue-s à reproduire l'architecture du CDO, (Figure 2a), constitué de quatre ions de manganèse et un de calcium (Figure 2b ; Tsui *et al.*, 2013). Toutefois, la réactivité de ce modèle synthétique envers la réaction d'oxydation de l'eau n'est que très faible et le catalyseur se décompose trop rapidement. Par conséquent, la nature garde encore ses secrets !

Plusieurs catalyseurs moléculaires avec des ions métalliques abondants dans la croûte terrestre, tels que le manganèse, le fer et le cuivre, ont été proposés, mais là encore, leurs activités catalytiques sont loin de rivaliser avec le système naturel (Kärkäs *et al.*, 2014) ! À l'heure actuelle, seuls des métaux nobles et très peu abondants, tels que le ruthénium ou l'iridium, sont connus comme les meilleurs catalyseurs pour réaliser cette réaction. À titre d'exemple, on peut mentionner T. J. Meyer aux USA dont les travaux ont montré que des catalyseurs à base de ruthénium sont capables de réaliser l'oxydation de l'eau par voie électrochimique, à savoir en utilisant une électrode qui fournit l'énergie nécessaire pour que le catalyseur fonctionne (Concepcion *et al.*, 2008). Or, le ruthénium n'est pas abondant dans la nature. Il n'est donc pas envisageable d'utiliser ces catalyseurs à grande échelle. Néanmoins, cette recherche a le mérite de nous renseigner sur les étapes clés de l'activation de la molécule d'eau, de la formation de la liaison oxygène-oxygène, et du relargage de la molécule d'oxygène qui fait intervenir des notions quantiques en raison de sa nature magnétique. À ce titre, nous avons réalisé des calculs théoriques sur les propositions de Meyer et avons pu mettre en évidence ces étapes clés. Par ailleurs, nous comprenons désormais bien mieux la formation d'oxygène et son relargage au niveau électronique.

positives accumulées sur le CDO sont remplies par l'arrachage de quatre électrons de deux molécules d'eau avec la formation de O_2 et la libération de quatre protons.

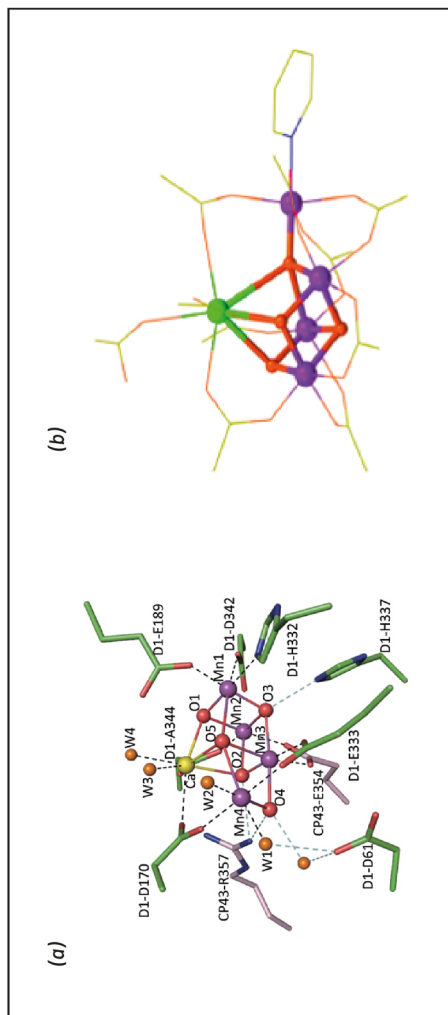


Figure 2 – Structure tri-dimensionnelle et modèle synthétique du CDO.
a. Structure cristallographique du CDO. / b. Modèle synthétique reproduisant la topologie
des ions de manganèse (violet) et de calcium (vert).
Source : a. Umena et al., 2011. / b. Zhang et al., 2015.

Sur la figure 3⁸, on peut suivre ces différentes étapes issues des calculs DFT⁹ (*Density Functional Theory*).

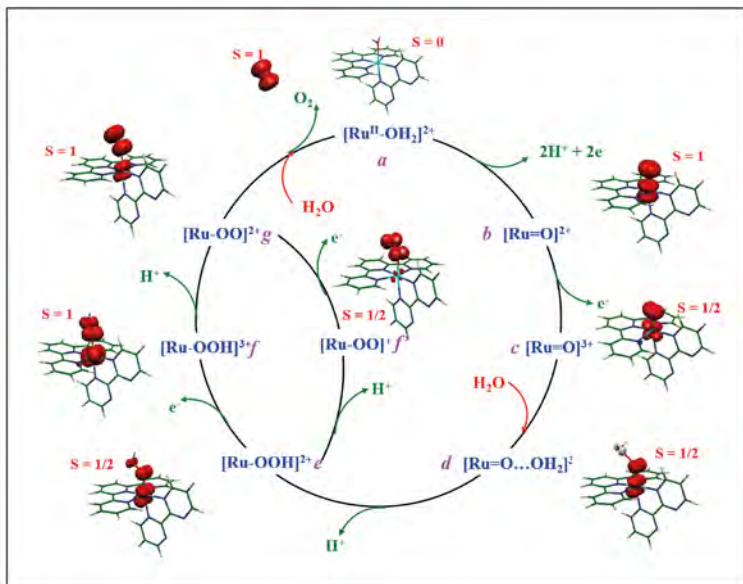


Figure 3 – Comprendre comment on active l'eau au niveau d'un catalyseur à base de ruthénium.

Chaque étape indiquée par une flèche montre les événements élémentaires, à savoir perte d'électron et de proton lors du processus d'oxydation de l'eau.

Source : Dr. M.-F. Charlot, ICMMO (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay).

⁸ Sur cette figure, les lobes en rouge traduisent l'activation d'une première molécule d'eau sur le centre métallique, celle d'une deuxième molécule pour la formation de la liaison O-O et le largage de O₂ lors de la dernière étape du cycle catalytique.

⁹ La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche de calcul quantique permettant de décrire la structure électronique ; dans notre exemple, il s'agit des espèces intermédiaires dans une réaction de catalyse multiélectronique.

Pour parfaire la photo-décomposition de l'eau, une autre approche sur laquelle les chimistes travaillent actuellement consiste en la mise au point de matériaux semi-conducteurs (comme pour les dispositifs photovoltaïques). Ces matériaux seraient capables de casser l'eau en ses éléments constitutifs, à savoir l'hydrogène et l'oxygène (Wang *et al.*, 2009). Un semi-conducteur n'est ni tout à fait un conducteur, ni tout à fait un isolant. De manière très simple, un matériau semi-conducteur peut devenir un conducteur sous une influence externe, à l'image d'une irradiation lumineuse. Il est caractérisé par deux niveaux énergétiques appelés « bande de valence » et « bande de conduction », lesquelles sont séparées par une « bande interdite » (Rahman, Kibria & Mullins, 2020). Cette dernière traduit l'énergie qu'il faut fournir pour faire passer des électrons de la « bande de valence » à la « bande de conduction ».

L'idée directrice est de développer des matériaux qui, sous irradiation dans le spectre d'absorption du visible¹⁰, conduisent à l'accumulation de charges dans les bandes de conduction et de valence. Lorsque ces bandes bornent les potentiels thermodynamiques de la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène et de la réduction des protons en hydrogène, pour un pH donné, on peut alors raisonnablement s'attendre à ce que le matériau puisse à la fois oxyder de l'eau en oxygène et produire de l'hydrogène¹¹ (Schéma 1).

En collaboration avec Hynd Remita, nous avons développé un matériau nano-structuré conjugué à partir de la polymérisation d'un dérivé du butadiène¹² (Ghosh *et al.*, 2015). Le matériau nanostructuré obtenu

¹⁰ Le spectre d'absorption du visible correspond à la lumière perceptible par l'œil humain.

¹¹ Sous irradiation, on peut accumuler des électrons dotés d'un potentiel négatif ($-V$ sur le schéma 1) dans la bande de conduction (qui correspond à la plage la plus basse d'états électroniques vacants), alors que la bande de valence devient quant à elle déficitaire en électrons dotés d'un potentiel $+V$.

¹² Il s'agit de la polymérisation contrôlée du 1,4-diphénylbutadiène au sein d'un espace confiné de matrices souples par radiolyse.

est appelé *nano-PDPB*, lequel pourrait agir comme un photocatalyseur¹³ pour conduire la photo-décomposition de l'eau¹⁴.

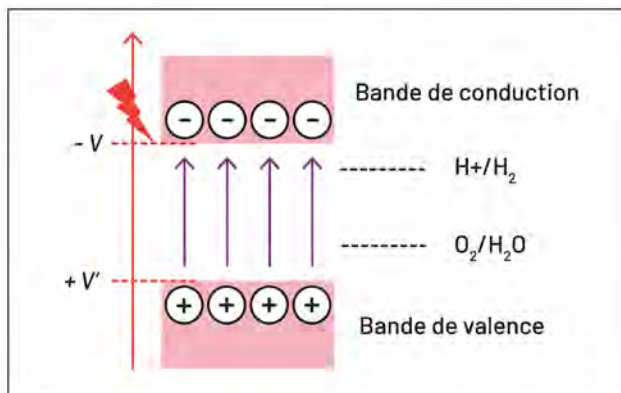


Schéma 1 – Propriétés d'un semi-conducteur.

Source : A. Aukauloo.

Un dessin de cette synthèse est représenté dans le schéma 2. La polymérisation des dérivés du butadiyne a été découverte par G. Wegner en 1969 et ces matériaux ont connu un formidable succès pour des applications dans de nombreux domaines (cf. Wegner, 1969).

¹³ Un photocatalyseur peut capter l'énergie lumineuse pour réaliser des réactions d'oxydation et de réduction à la surface du matériau.

¹⁴ L'idée originale est de bloquer le processus de polymérisation dans un espace confiné afin de limiter le degré de polymérisation conduisant à des oligomères, les nano-PDPB. Suivant cette procédure, nous avons isolé un matériau nanostructuré qui consiste principalement en un octamère (8 monomères de départ, à savoir le 1,4-diphénylbutadiyne ; schéma 2b). Les images de nano-PDPB obtenues par Microscopie Électronique à Transmission (MET) indiquent que le nano-PDPB s'organise sous formes de nanofibres d'un diamètre d'environ 20 nm et d'une longueur de quelques dizaines de micromètres. Les études électrochimiques et optiques nous indiquent une bande interdite allant de 2,37 eV avec la bande de valence (VB) à +1,37 V avec la bande de conduction (CB) à -0,58 V, par rapport à une électrode à hydrogène. Par conséquent, d'un point de vue thermodynamique, ce matériau révèle des propriétés photocatalytiques intéressantes pour la décomposition d'une eau dotée d'un pH de 7.

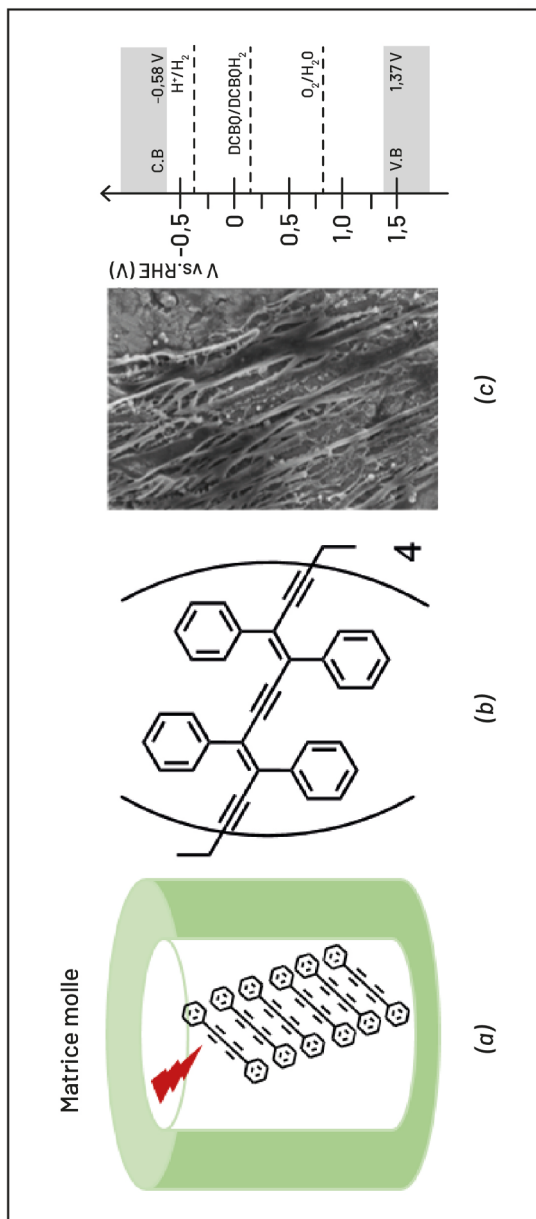


Schéma 2 – Le matériau nanostructuré comme un photocatalyseur pour conduire la photo-décomposition de l'eau.

a. Synthèse contrôlée dans des matrices molles de nano-PolyDiPhenylBisacetylene (PDPB). / b. Octamère de DPB. / c. Image MET et énergies des bandes du nano-PDPB.

Source : ICMMO/CEA/ICP (Institut de Chimie Physique).

Le nano-PDPB est une poudre orange qui n'est pas soluble dans l'eau. Pour étudier ses propriétés photocatalytiques, on la disperse dans l'eau au sein d'une cellule de Clark¹⁵. Le mélange est alors dégazé pour enlever toute trace d'oxygène dissoute dans l'eau. Par ailleurs, afin d'éliminer toute participation des rayonnements UV, un filtre est placé entre la source lumineuse et la cellule de Clark. En outre, la température du mélange réactionnel est contrôlée par un système de réfrigération. Cette cellule est dotée d'une sonde qui permet de détecter la présence d'oxygène. Les propriétés photocatalytiques du nano-PDPB sont illustrées sur la figure 4a qui montre l'évolution temporelle de l'oxygène à partir de l'eau, lorsque le mélange est soumis à une irradiation dans le spectre du visible (Patel *et al.*, 2020).

Nous remarquons que la formation d'oxygène ne nécessite pas de co-catalyseur, contrairement à la majorité des systèmes connus dans la littérature (Figure 4a : courbe noire ; Serpone & Emeline, 2012). En effet, à l'heure actuelle, la plupart des matériaux semi-conducteurs organiques nécessitent un co-catalyseur métallique pour oxyder de l'eau. Cette activité photocatalytique remarquable du nano-PDPB nous a incité-e-s à interroger plus en détail cette première étape de la photo-décomposition de l'eau (Équation 2). Curieusement, bien que nous détectons la formation d'oxygène, nous n'avons jamais pu mettre en évidence la présence d'hydrogène. Cette absence proviendrait d'un problème de cinétique. En effet, il est raisonnable de penser que la formation d'hydrogène nécessite l'adjonction d'un catalyseur qui faciliterait sa formation à partir des électrons et des protons issus de la photo-oxydation de l'eau (Équation 2). Or, dans cette étude, nous n'avons pas suivi cette voie, souhaitant comprendre où étaient ces derniers dans notre mélange réactionnel. Dans un premier temps, nous avons isolé le nano-PDPB issu de la réaction photocatalytique, avec pour objectif de comparer les propriétés physiques et chimiques avant et après la photocatalyse. Aucun changement notable n'a été mis en évidence, certifiant ainsi la robustesse chimique du nano-PDPB. En faisant l'hypothèse que les protons (charges positives) largués devraient conduire à une acidification de l'eau du milieu réactionnel, nous avons contrôlé le pH de la phase aqueuse.

¹⁵ La cellule de Clark est un dispositif électrochimique qui permet de mettre en évidence la présence de O₂.

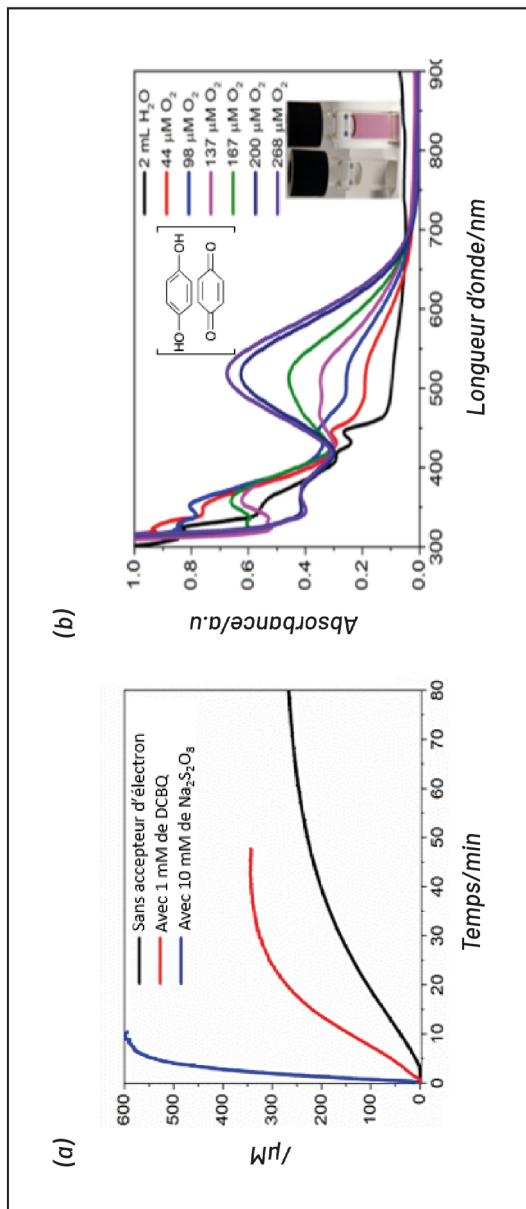


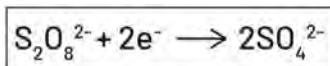
Figure 4 – Les propriétés photocatalytiques du nano-PDPB.

a. Évolution photocatalytique de O_2^- /

b. Réduction de quinone sous forme de quinhydrone.

Source : ICMMO/CEA/ICP.

Là également, nous n'avons observé aucun changement quant au pH de l'eau ! La dernière possibilité que l'on puisse considérer est que ces électrons et protons sont stockés sur le matériau au cours de la réaction de photo-oxydation de l'eau. Pour tester cette hypothèse, nous avons ajouté un accepteur d'électron, le persulfate de sodium, qui pourrait extraire les électrons de la bande de conduction du nano-PDPB. Le persulfate peut capter deux électrons, avant de se dégrader en ion sulfate (Équation 4).

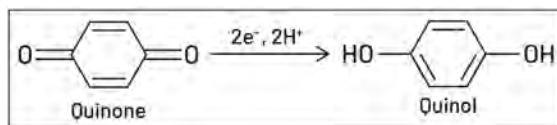


Équation 4

Lors d'une exposition du mélange nano-PDPB dans l'eau à la lumière visible et en présence d'un accepteur d'électron sacrificiel, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Figure 4a : courbe bleue), nous remarquons une activité photocatalytique accrue de production d'oxygène¹⁶. Dans ces conditions expérimentales, on note également une chute vertigineuse du pH, indiquant une accumulation de protons dans l'eau. Cette expérience valide ainsi notre hypothèse de travail selon laquelle les électrons et les protons sont stockés sur le semi-conducteur. Profitant des propriétés uniques de ce nouveau matériau, nous avons alors voulu récupérer ces électrons et protons pour leur utilisation ultérieure dans la synthèse d'un carburant. S'inspirant du fonctionnement du photosystème II décrit plus haut, nous avons introduit un accepteur d'électron réversible, tel qu'un dérivé de quinone¹⁷. De manière patente, nous observons là aussi une exaltation de l'activité photocatalytique de production d'oxygène et, de manière concomitante, la formation de quinone, réduite sous la forme d'un dimère de quinol appelé quinhydrone (Figure 4a : courbe rouge), comme décrit dans l'équation 5.

¹⁶ Cela peut s'expliquer par l'extraction des électrons se retrouvant dans la bande de conduction du nano-PDPB *via* l'accepteur d'électron au cours de la réaction d'oxydation de l'eau en minimisant des processus de recombinaison de charges.

¹⁷ Il s'agit du dichlorobenzoquinone.



Équation 5

La formation de quinhydrone (dimère de quino : quinone), absorbant jusqu'à 530 nm (Figure 4b) lors de l'ajout de DCBQ pendant (ou après) la photocatalyse, confirme clairement que les charges sont stockées sur le nanomatériau lors de l'oxydation de l'eau et pourraient être récupérées par l'ajout d'une quinone qui agit comme porteur d'hydrogène (Équation 5 ; Symes & Cronin, 2013). La récupération des charges (électrons et protons) après le processus de photo-oxydation de l'eau nous permet d'entrevoir une nouvelle stratégie dans la photosynthèse artificielle : celle qui consiste à réaliser la photo-oxydation de l'eau pendant le jour et à utiliser les charges pendant la nuit, selon nos besoins énergétiques. En résumé, un nouveau matériau conjugué nanostructuré a été conçu, lequel est capable de reproduire les fonctions du photosystème II comme indiqué sur le schéma 3.

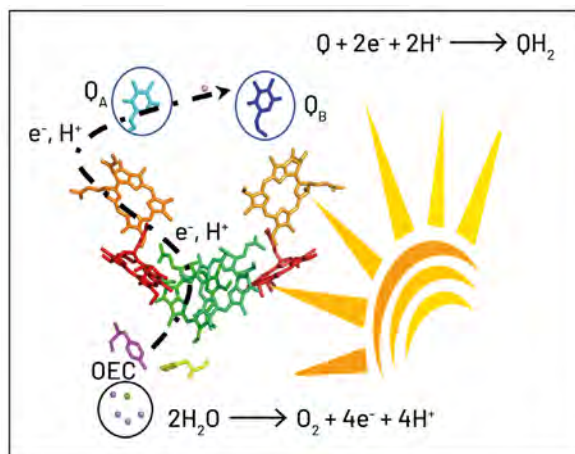
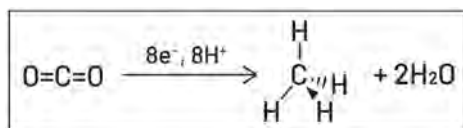


Schéma 3 – Les fonctions photocatalytiques du photosystème II.

Source : Patel *et al.*, 2020.

Photosynthèse et biomimétisme : comment transformer le dioxyde de carbone en carburant ?

Les autres recherches que nous menons dans nos laboratoires ont trait à la photo-oxydation de l'eau, en lien avec la production d'hydrogène et d'un carburant issu de la réduction du CO_2 . Dans le présent texte, notre attention porte sur le dioxyde de carbone. La transformation chimique de ce gaz en carburant demeure beaucoup plus difficile à réaliser que la production d'hydrogène, en raison notamment des propriétés électroniques de la molécule de CO_2 . Tout d'abord, cette dernière, qui peut être utilisée comme un vecteur de transport de l'hydrogène, est une molécule linéaire et très inerte car l'atome de carbone est dépourvu de ses électrons externes¹⁸. À l'inverse, dans la molécule de méthane que l'on retrouve dans le gaz de ville, le carbone est dans son état le plus réduit¹⁹, contenant le nombre plus élevé d'électrons. On remarque alors que pour passer du dioxyde de carbone au méthane, il faudrait ajouter près de huit électrons et huit protons. Cela permettrait d'obtenir un carburant riche en énergie. La transformation est décrite dans l'équation 6.



Équation 6

Dans la nature, plusieurs enzymes sont impliquées dans la transformation du dioxyde de carbone. La plus répandue est la Rubisco. Cette enzyme arrive à insérer la molécule de CO_2 au sein de molécules organiques pour la formation des sucres. Son mécanisme d'action est très complexe et les chimistes ne sont pas encore capables de reproduire une telle réactivité. Par ailleurs, les enzymes appelées *monoxydes de carbone déhydrogénases* (*Carbon monoxide dehydrogenase*, CODH) sont capables de transformer de manière réversible le CO_2 en CO (Can, Armstrong & Ragsdale, 2014). Dans cette

¹⁸ On parle alors d'un état d'oxydation du carbone à +4.

¹⁹ C'est la forme d'hydrocarbure la plus simple, avec l'état d'oxydation -4.

transformation, l'enzyme fixe deux électrons et deux protons sur la molécule de CO_2 , arrachant un atome d'oxygène pour former le CO. Bien que le monoxyde de carbone soit connu pour sa toxicité, il constitue une étape clé vers l'utilisation du dioxyde de carbone pour la production de carburant. En effet, le monoxyde de carbone est utilisé dans le procédé Fischer-Tropsch²⁰ pour la production des hydrocarbures de synthèse.

À ce titre, les stratégies de conception et d'amélioration des catalyseurs reposent sur ce que nous apprenons continuellement des systèmes naturels, car ils présentent des stabilités et des performances exceptionnelles. L'enzyme CODH est une importante source d'inspiration pour les chimistes travaillant dans ce domaine (Elgrishi *et al.*, 2017). Les leçons tirées de la structure et des fonctions de cette enzyme mettent en évidence certaines découvertes importantes qui peuvent être reproduites artificiellement pour la conception de catalyseurs²¹ (Figure 5a).

Inspirés par le schéma de liaison hydrogène multipoint des résidus d'histidine (His) et de lysine (Lys) dans la stabilisation du produit d'addition du CO_2 au sein de la CODH, nous avons introduit des fonctions urée²² à la périphérie d'une porphyrine de fer, connue comme l'un des catalyseurs moléculaires les plus efficaces pour la réduction du CO_2 en CO (Costentin *et al.*, 2012). Les fonctions urée contiennent deux fragments NH potentiels qui peuvent interagir avec le CO_2 qui est associé au métal utilisé (Figure 5b).

²⁰ Le procédé Fischer-Tropsch consiste en la transformation du CO et de l' H_2 en hydrocarbure.

²¹ La figure 5 décrit (1) une activation bifonctionnelle du substrat de CO_2 par deux centres métalliques ; (2) un cluster fer-soufre agissant comme un relais électronique vers l'unité catalytique ; (3) des résidus d'acides aminés positionnés avec précision pour former un réseau de stabilisation de la liaison hydrogène avec le substrat de CO_2 . La mise en œuvre de ces fonctionnalités dans l'espace proche du site d'activation du CO_2 pour stabiliser des intermédiaires de la réaction *via* l'établissement des hydrogènes, a permis de réduire considérablement la surtension, ainsi que le potentiel où la réaction catalytique se produit, tout en améliorant les nombres de tours catalytiques (TON) et les fréquences (TOF).

²² Dans notre contexte, l'urée est une molécule chimique qui peut développer des liaisons hydrogènes avec différentes molécules.

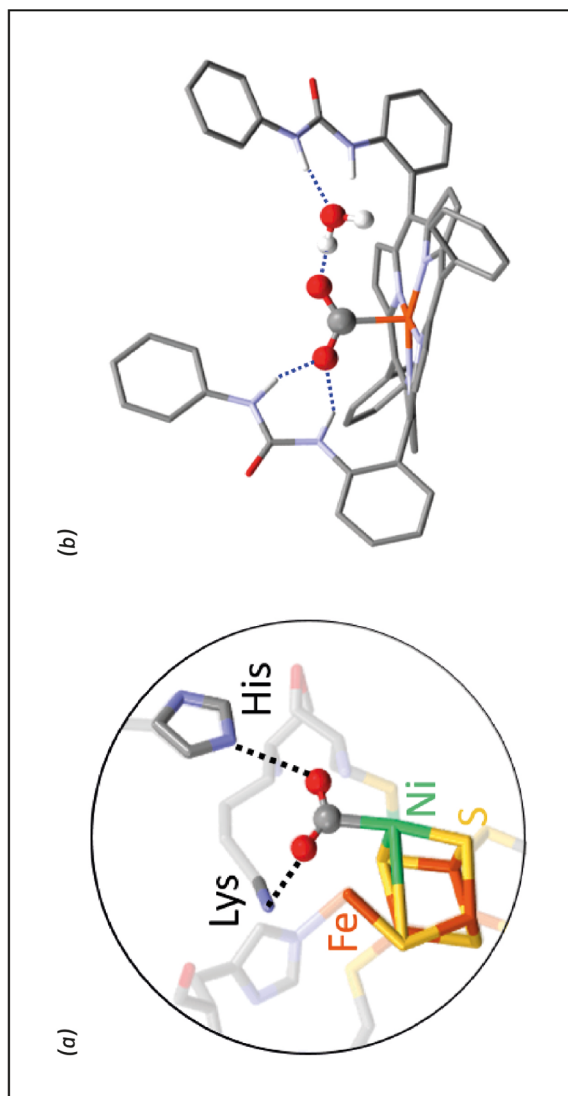


Figure 5 – Site catalytique du CODH-NiFe et modèle bioinspiré embarquant les fonctions urée indiquant les liaisons hydrogènes avec le CO_2 .

a. Site catalytique du CODH-NiFe. / b. Modèle bioinspiré embarquant les fonctions urée indiquant les liaisons hydrogènes avec le CO_2 .

Source : a. Jeoung & Dobbek, 2007. / b. Gotico et al., 2019.

Ce schéma de liaison hydrogène multipoint permettrait un meilleur captage du CO_2 , ainsi que la stabilisation de ce dernier en vue de sa réduction en CO à l'échelle d'une unité catalytique de porphyrine de fer²³. Une telle fonctionnalité, inspirée du site actif du monoxyde de carbone déshydrogénase, constitue un outil important et polyvalent dans la conception de catalyseurs synthétiques rentables (Gotico *et al.*, 2019). La littérature dans le domaine montre que la plupart des modèles bio inspirés utilisent une distribution symétrique des fonctions, développant des interactions entre des liaisons hydrogènes et le CO_2 . Cependant, une inspection plus fine de la structure du site catalytique naturel de la CODH indique une distribution asymétrique des acides aminés dans la seconde sphère.

Nous avons alors interrogé l'influence de l'agencement topologique des pinces à liaison hydrogène sur l'activité catalytique (Smith *et al.*, 2020). Pour ce faire, nous avons développé deux atropoisomères d'un dérivé de porphyrine de fer portant deux fonctions urée disposées d'un même côté du plan porphyrinique, l'isomère $\alpha\alpha$, ou sur les faces opposées, l'isomère $\alpha\beta$ (Schéma 4). Nous avons alors constaté que cette subtile modification structurale engendre deux modes d'interaction avec le CO_2 lors de son activation. En effet, dans le cas de l'isomère $\alpha\alpha$, on observe que le catalyseur présente une constante d'affinité significative pour la molécule de CO_2 . À l'inverse, dans le cas du catalyseur $\alpha\beta$, l'aptitude à piéger le CO_2 est relativement faible. En revanche, de manière surprenante, les études d'électrocatalyse mettent en évidence que la fréquence de renouvellement pour l'isomère $\alpha\alpha$ est très faible par rapport à son congénère $\alpha\beta$ qui montre une fréquence parmi les plus élevées selon la littérature²⁴. Or, dans le cas de l'isomère $\alpha\beta$, une seule fonction urée est impliquée dans le captage et l'accrochage du dioxyde de carbone, laissant une face libre pour l'arrivée sans encombre de protons, un ingrédient essentiel pour la réduction du CO_2 (Gotico *et al.*, 2020).

²³ En effet, nos résultats démontrent une baisse remarquable de la surtension (η) de plus de 300 mV par rapport aux modèles ne possédant aucune fonction prodiguant des liaisons hydrogènes au substrat CO_2 , tout en conservant une fréquence de renouvellement élevée.

²⁴ Des effets isotopiques (Hydrogène/Deutérium, H/D) d'environ 6 et 1 ont été observés pour les isomères $\alpha\alpha$ et $\alpha\beta$ respectivement, mettant en avant que l'étape de protonation devient limitante dans le cas de l'isomère $\alpha\alpha$ ralentissant ainsi l'arrivée des protons pour la rupture de la liaison C=O.

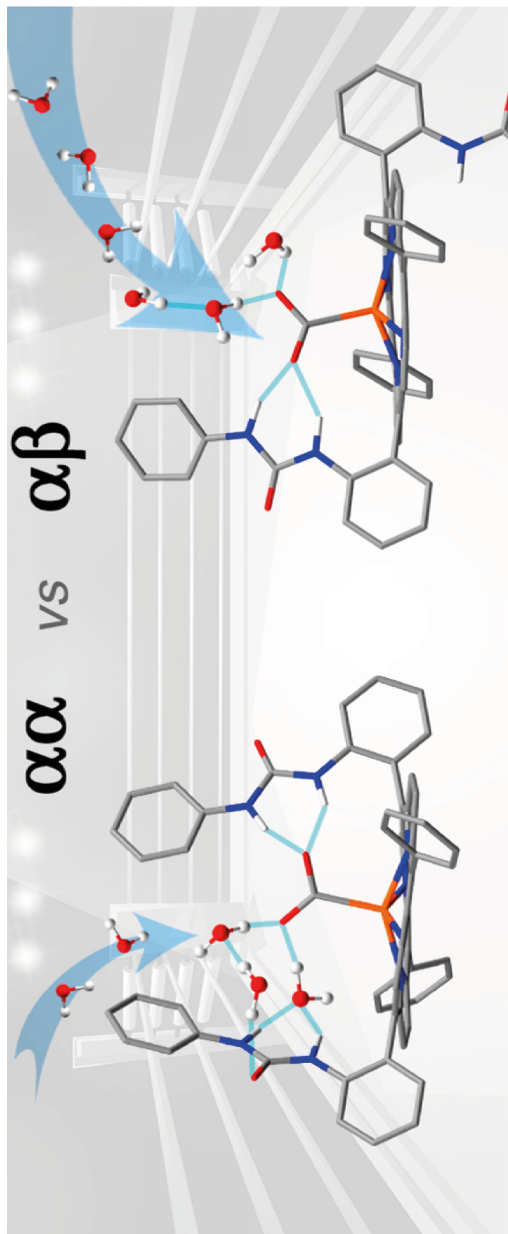


Schéma 4 – Deux atropoisomères de porphyrine de fer portant deux fonctions urée, disposées soit d'un même côté du plan porphyrinique, l'isomère $\alpha\alpha$, soit sur les faces opposées, l'isomère $\alpha\beta$.

Note : on remarque un meilleur captage de CO_2 pour le cas $\alpha\alpha$ et une plus grande accessibilité pour l'arrivée de protons dans le cas $\alpha\beta$.

Source : Gotico et al., 2020.

Nous avons également constaté que des molécules d'eau tissent aussi des liaisons hydrogènes avec les fonctions urée et la molécule de CO_2 . Un tel agencement entre des molécules d'eau et le site actif du CODH est une source de protons nécessaires pour la réduction du CO_2 . Les études des effets isotopiques nous renseignent que les molécules d'eau se comportent comme la source de protons pour la réduction du CO_2 , ce qui laisse entrevoir la possibilité d'utiliser l'eau comme source durable de protons et d'électrons, lorsqu'elle est couplée à un composant oxydant l'eau.

Un autre exemple d'inspiration de la nature pour le développement de catalyseurs plus performants est venu des travaux de A. Warshel, prix Nobel de chimie 2014. Warshel a pertinemment montré que les interactions électrostatiques au sein des matrices protéiniques jouent un rôle majeur pour expliquer le pouvoir catalytique des enzymes²⁵ (Sharma *et al.*, 2007). En effet, les effets électrostatiques participent à la stabilisation des intermédiaires réactionnels, souvent chargés électriquement.

La mise en œuvre d'un tel artifice chimique au sein des catalyseurs moléculaires pourrait contribuer à améliorer leurs propriétés catalytiques. Dans cette perspective, nous avons conçu une série de porphyrines de fer tétra-, di- et mono-substituées avec des groupements imidazolium et des fonctions cationiques (chargées positivement). Leur présence dans la deuxième sphère de coordination aide à stabiliser l'intermédiaire $[\text{Fe-CO}_2]^-$ lors de l'activation de la molécule de CO_2 par des interactions électrostatiques. Nous avons découvert que ces effets électrostatiques entraînent une diminution notable de la surtension électrocatalytique, laquelle dépend du nombre d'imidazoliums embarqués. Plus important encore, nous avons mis en évidence un gain de six ordres de grandeur dans les fréquences de rotation (*Turnover Frequency*, TOF) passant d'un catalyseur tétra- à un catalyseur monosubstitué. De plus, une étude comparative montre que la tendance des performances catalytiques mettant en jeu l'interaction électrostatique à travers l'espace impacte remarquablement l'activité catalytique des catalyseurs surpassant la stratégie utilisée classiquement au travers des effets électroniques des groupements électroattracteurs (Khadhraoui *et al.*, 2021).

²⁵ Ces mécanismes sont différents de ceux qui président au fonctionnement.

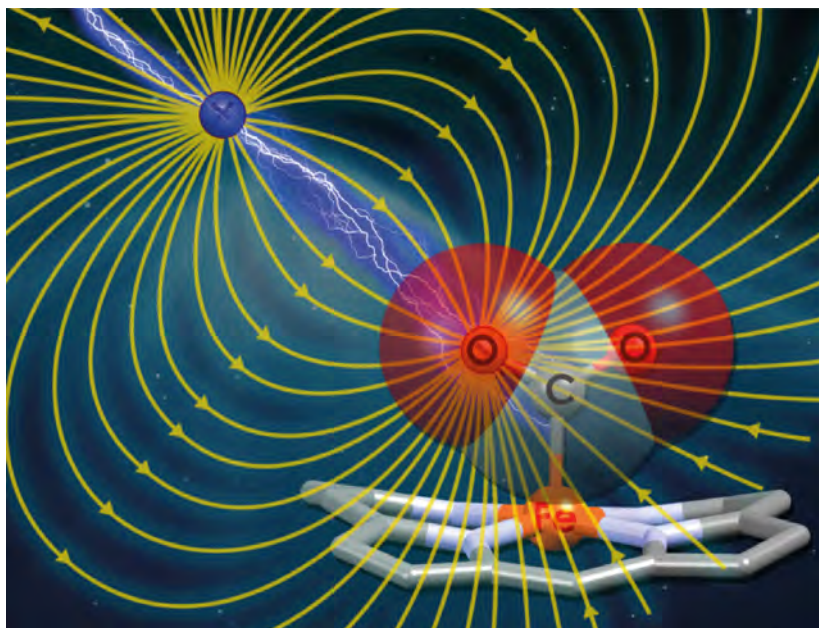


Figure 6 – Catalyse assistée par des effets électrostatiques.

Source : Cover Feature: Khadhraoui et al., 2021 (*ChemSusChem*.,14 [5], DOI : 10.1002/cssc.202100155).

Conclusion

En résumé, nous avons présenté ici certaines des recherches menées en chimie à l'Université Paris-Saclay concernant la photosynthèse artificielle, laquelle consiste à utiliser de l'énergie solaire pour la décomposition de l'eau en ses éléments constitutifs, à savoir l'hydrogène et l'oxygène. Cette recherche vise notamment à produire de l'hydrogène par des sources énergétiques renouvelables dans la perspective d'un monde durable. Nous avons également exposé une approche bio inspirée pour le développement des catalyseurs moléculaires afin de transformer le dioxyde de carbone en carburant. Ces différentes études montrent comment la nature peut être une

source d'inspiration inépuisable pour les chimistes afin de régler les problèmes et contraintes dues à notre mode de vie basée sur l'utilisation intensive de ressources fossiles.

Références bibliographiques

- AUKAULOO Ally, LEIBL Winfried & RUTHERFORD A. William, 2007. « Water Photolysis by Molecular Biomimetics », *L'Actualité chimique* [En ligne], 308-309 (mai-juin), p. 42-49. Consulté le 01/04/2021. URL : <https://www.lactualitechimique.org/La-photolyse-de-l-eau-par-biometisme-moleculaire>
- BARBER James & TRAN Phong D., 2013. « From Natural to Artificial Photosynthesis », *Journal of the Royal Society Interface* [En ligne], 10 (81), 20120984. Mis en ligne le 06/04/2013 (consulté le 01/04/2021). DOI : 10.1098/rsif.2012.0984
- BENCHABANE Louisa, 2020. « Comment la filière hydrogène compte accélérer le développement de sa technologie », *Le Monde* [En ligne]. Mis en ligne le 23/07/2020 (consulté le 01/04/2021). URL : https://www.lemonde.fr/economie/article/2020/07/23/le-plan-de-la-filiere-hydrogene-pour-accelerer-le-developpement-de-la-technologie_6047006_3234.html
- CAN Mehmet, ARMSTRONG Frazer A. & RAGSDALE Stephen W., 2014. « Structure, Function, and Mechanism of the Nickel Metalloenzymes, CO Dehydrogenase, and Acetyl-CoA Synthase », *Chemical Reviews* [En ligne], 114 (8), p. 4149-4174. Mis en ligne le 13/02/2014 (consulté le 02/04/2021). DOI : 10.1021/cr400461p
- CONCEPCION JAVIER, JURSS Jonah W., TEMPLETON Joseph L., MEYER Thomas J., 2008. « One Site is Enough: Catalytic Water Oxidation by [Ru(tpy)(bpm)(OH₂)]²⁺ and [Ru(tpy)(bpz)(OH₂)]²⁺ », *Journal of the American Chemical Society* [En ligne], 130 (49), p. 16462-16463. Mis en ligne le 14/11/2008 (consulté le 01/04/2021). DOI : 10.1021/ja8059649
- COSTENTIN Cyrille, DROUET Samuel, ROBERT Marc & SAVÉANT Jean-Michel, 2012. « A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst », *Science* [En ligne], 338 (6103), p. 90-94. Mis en ligne le 05/10/2012 (consulté le 02/04/2021). DOI : 10.1126/science.1224581
- DAU Holger & ZAHARIEVA Ivelina, 2009. « Principles, Efficiency, and Blueprint Character of Solar-Energy Conversion in Photosynthetic Water Oxidation »,

- Accounts of Chemical Research* [En ligne], 42 (12), p. 1861-1870. Mis en ligne le 12/11/2009 (consulté le 01/04/2021). DOI : 10.1021/ar900225y
- ELGRISHI Noémie, CHAMBERS Matthew B., WANG Xia & FONTECAVE Marc, 2017. « Molecular Polypyridine-Based Metal Complexes as Catalysts for the Reduction of CO₂ », *Chemical Society Reviews* [En ligne], 46 (3), p. 761-796. Mis en ligne le 13/01/2017 (consulté le 02/04/2021). DOI : 10.1039/C5CS00391A
- GHOSH Srabanti, KOUAMÉ Natalie A., RAMOS Laurence, REMITA Samy, DAZZI Alexandre, DENISET-BESSEAU Ariane, BEAUNIER Patricia, GOUBARD Fabrice, AUBERT Pierre-Henri & REMITA Hynd, 2015. « Conducting Polymer Nanostructures for Photocatalysis under Visible Light », *Nature Materials* [En ligne], 14 (5), p. 505-511. Mis en ligne le 16/03/2015 (consulté le 01/04/2021). DOI : 10.1038/nmat4220
- GOTICO Philipp, BOITREL Bernard, GUILLOT Régis, SIRCOGLOU Marie, QUARANTA Annamaria, HALIME Zakaria, LEIBL Winfried & AUKAALOO Ally, 2019. « Second-Sphere Biomimetic Multipoint Hydrogen-Bonding Patterns to Boost CO₂ Reduction of Iron Porphyrins », *Angewandte Chemie. International Edition* [En ligne], 58 (14), p. 4504-4509. Mis en ligne le 20/02/2019 (consulté le 02/04/2021). DOI : 10.1002/anie.201814339
- GOTICO Philipp, ROUPNEL Loïc, GUILLOT Régis, SIRCOGLOU Marie, LEIBL Winfried, HALIME Zakaria & AUKAALOO Ally, 2020. « Atropisomeric Hydrogen Bonding Control for CO₂ Binding and Enhancement of Electrocatalytic Reduction at Iron Porphyrins », *Angewandte Chemie. International. Edition* [En ligne], 59 (50), p. 22451-22455. Mis en ligne le 09/09/2020 (consulté le 05/05/2021). DOI : 10.1002/anie.202010859
- HAGFELT Anders & GRÄTZEL Michael, 2000. « Molecular Photovoltaics », *Accounts of Chemical Research* [En ligne], 33 (5), p. 269-277. Mis en ligne le 23/02/2000 (consulté le 01/04/2021). DOI : 10.1021/ar980112j
- JEOUNG Jae-Hun & DOBBEK Holger, 2007. « Carbon Dioxide Activation at the Ni,Fe-Cluster of Anaerobic Carbon Monoxide Dehydrogenase », *Science* [En ligne], 318 (5855), p. 1461-1464. Mise ligne le 30/11/2007 (consulté le 05/05/2021). DOI : 10.1126/science.1148481
- KÄRKÄS Marcus, VERHO Oscar, JOHNSTON Eric V. & ÅKERMARK Björn, 2014. « Artificial Photosynthesis: Molecular Systems for Catalytic Water Oxidation », *Chemical Reviews* [En ligne], 114 (24), p. 11863-12001. Mis en ligne le 29/19/2014 (consulté le 01/04/202). DOI : 10.1021/cr400572f

- KHADHRAOUI Asma, GOTICO Philipp, LEIBL Winfried, HALIME Zakaria & AUKAULOO Ally, 2021. « Through-Space Electrostatic Interactions Surpass Classical Through-Bond Electronic Effects in Enhancing CO₂ Reduction Performance of Iron Porphyrins », *ChemSusChem. Chemistry–Sustainability–Energy–Materials* [En ligne], 14 (5), p. 1308-1315. Mis en ligne le 02/01/2021 (consulté le 02/04/2021). DOI : 10.1002/cssc.202002718
- LINCOT Daniel, 2019. « Une économie citoyenne du photovoltaïque est en train de se mettre en place en France », *L'Energeek* [En ligne]. Mis en ligne le 27/12/2019 (consulté le 06/04/2021). URL : <https://lenergeek.com/2019/12/27/daniel-lincot-photovoltaique-solaire-renouvelables-france/>
- MARTÍNEZ-DÍAZ Victoria, TORRE Gema de la & TORRES Tomás, 2010. « Lighting Porphyrins and Phthalocyanines for Molecular Photovoltaics », *Chemical Communications* [En ligne], 46 (38), p. 7090-7108. Mis en ligne le 10/09/2010 (consulté le 01/04/2021). DOI : 10.1039/C0CC02213F
- PATEL Jully, YUAN Xiaojiao, MENDES MARINHO Stéphanie, LEIBL Winfried, REMITA Hynd & AUKAULOO Ally, 2020. « Visible Light-Driven Simultaneous Water Oxidation and Quinone Reduction by a Nano-Structured Conjugated Polymer without Co-Catalysts », *Chemical Science* [En ligne], 28 (11), p. 7324-7328. Mis en ligne le 12/06/2020 (consulté le 02/04/2021). DOI : 10.1039/D0SC02122A
- RAHMAN Mohammad Ziaur, KIBRIA Golam & MULLINS Charles Buddie, 2020. « Metal-Free Photocatalysts for Hydrogen Evolution », *Chemical Society Reviews* [En ligne], 49, p. 1887-1931. Mis en ligne le 26/02/2020 (consulté le 01/04/2021). DOI : 10.1039/C9CS00313D
- SANDERSON Katharine, 2008. « Chemistry: The Photon Trap », *Nature* [En ligne], 452, p. 400-402. Mis en ligne le 26/03/2008 (consulté le 02/04/2021). DOI : 10.1038/452400a
- SCHILTER David, CAMARA James M., HUYNH Mioy T., HAMMES-SCHIFFER Sharon & RAUCHFUSS Thomas B., 2016. « Hydrogenase Enzymes and Their Synthetic Models: The Role of Metal Hydrides », *Chemical Reviews* [En ligne], 116 (15), p. 8693-8749. Mis en ligne le 29/06/2016 (consulté le 01/04/2021). DOI : 10.1021/acs.chemrev.6b00180
- SERPONE Nick & EMELINE Alexei V., 2012. « Semiconductor Photocatalysis: Past, Present, and Future Outlook », *The Journal of Physical Chemistry Letters* [En ligne], 3 (5), p. 673-677. Mis en ligne le 01/03/2012 (consulté le 02/04/2021). DOI : 10.1021/jz300071j

- SHARMA Pankaz K., CHU Zhen T., OLSSON Mats H. M. & WARSHEL Arieh, 2007. « A New Paradigm for Electrostatic Catalysis of Radical Reactions in Vitamin B₁₂ Enzymes », *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [En ligne], 104 (23), p. 9661-9666. Mis en ligne le 21/05/2007 (consulté le 02/04/2021). DOI : 10.1073/pnas.0702238104
- SMITH Peter T., NICHOLS Eva M., ZHI Cao & CHANG Christopher J., 2020. « Hybrid Catalysts for Artificial Photosynthesis: Merging Approaches from Molecular, Materials, and Biological Catalysis », *Accounts of Chemical Research* [En ligne], 53 (3), p. 575-587. Mis en ligne le 03/03/2020 (consulté le 02/04/2021). DOI : 10.1021/acs.accounts.9b00619
- SUGA Michihiro, AKITA Fusamichi, YAMASHITA Keitaro, NAKAJIMA Yoshiki, UENO Go, LI Hongjie, YAMANE Takahiro, HIRATA Kunio, UМЕНА Yasufumi, SHINICHIRO Yonekura, YU Long-Jiang, MURAKAMI Hironori, NOMURA Takashi, KIMURA Tetsunari, KUBO Minoru, BABA Seiki, KUMASAKA Takashi, TONO Kensuke, YABASHI Makina, ISOBE Hiroshi, YAMAGUCHI Kizashi, YAMAMOTO Masaki, AGO Hideo & SHEN Jian-Ren, 2019. « An Oxy/Oxo Mechanism for Oxygen-Oxygen Coupling in PSII Revealed by an X-Ray Free-Electron Laser », *Science* [En ligne], 366 (6463), p. 334-338. Mis en ligne le 18/10/2019 (consulté le 01/04/2021). DOI : 10.1126/science.aax6998
- SYMES Marc D. & CRONIN Leroy, 2013. « Decoupling Hydrogen and Oxygen Evolution during Electrolytic Water Splitting Using an Electron-Coupled-Proton Buffer », *Nature Chemistry* [En ligne], 5 (5), p. 403-409. Mis en ligne le 14/04/2013 (consulté le 02/04/2021). DOI : 10.1038/nchem.1621
- TSUI Emily Y., TRAN Rosalie, YANO Junko & AGAPIE Theodore, 2013. « Redox-Inactive Metals Modulate the Reduction Potential in Heterometallic Manganese-Oxide Clusters », *Nature Chemistry* [En ligne], 5 (4), p. 293-299. Mis en ligne le 03/03/2013. DOI : 10.1038/nchem.1578
- UMENA Yasufumi, KAWAKAMI Keisuke, SHEN Jian-Ren & KAMIYA Nobuo, 2011. « Crystal Structure of Oxygen-Evolving Photosystem II at a Resolution of 1.9 Å », *Nature* [En ligne], 473, p. 55-60. Mis en ligne le 17/04/2011 (consulté le 05/05/2021). DOI : 10.1038/nature09913
- WANG Xinchun, MAEDA Kazuhiko, THOMAS Arne, TAKANABE Kazuhiro, XIN Gang, CARLSSON Johan M, DOMEN Kazunari & ANTONIETTI Markus, 2009. « A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light », *Nature Materials* [En ligne], 8 (1), p. 76-80. Mis en ligne le 09/11/2008 (consulté le 01/04/2021). DOI : 10.1038/nmat2317

- WEGNER Gerhard, 1969. « Topochemische Reaktionen von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen. I. Mitt.: Polymerisation von Derivaten des 2,4-Hexadiin-1,6-diols im kristallinen Zustand », *Zeitschrift für Naturforschung B* [En ligne], 24 (7), p. 824-832. Mis en ligne le 02/06/2014 (consulté le 02/04/2021). DOI : 10.1515/znb-1969-0708
- WHITE John M. & BERCAW John, 2002. *Opportunities for Catalysis in the 21st Century: A Report from the Basic Energy Sciences Advisory Committee* [En ligne]. Mis en ligne le 16/05/2002 (consulté le 05/05/2021). DOI : 10.2172/899237
- ZHANG Chunxi, CHEN Changhui, DONG Hongxing, SHEN Jian-Ren, DAU Holger & ZHAO Jingquan, 2015. « A Synthetic Mn₄Ca-Cluster Mimicking the Oxygen-Evolving Center of Photosynthesis », *Science* [En ligne], 348 (6235), p. 690-693. Mis en ligne le 08/05/2015 (consulté le 05/05/2021). DOI : 10.1126/science.aaa6550

ÉNERGIES « NOUVELLES » ET SOCIÉTÉ

LA TRANSITION ÉNERGÉTIQUE ACTUELLE

À LA CROISÉE DES CHEMINS ET DES SAVOIRS

Les mutations importantes imposées par l'urgence climatique, la digitalisation accélérée des activités économiques et la crise sanitaire interrogent la manière dont on comprend le monde et ses évolutions. À ce titre, l'énergie demeure au centre des débats sur l'avenir des sociétés. Les deux derniers siècles ont été marqués par des progrès considérables, qui ont reposé sur un usage intensif des ressources énergétiques à l'origine de problèmes d'ordres écologique et technologique. Les réponses actuelles proposées reposent à la fois sur la pleine maîtrise de la consommation d'énergie et la forte pénétration des sources renouvelables dans les mélanges énergétiques utilisés. Or, ces réponses sont sources de défis pour les acteurs des filières énergétiques, les usagers et les décideurs politiques. En effet, la transition énergétique actuelle doit promouvoir la sobriété énergétique requise pour préserver la stabilité du climat, tout en garantissant le droit d'accès à une énergie bon marché.

Comment pareille transition rencontre-t-elle le droit par référence à la protection des libertés individuelles et à la garantie de la sécurité de chacun ? Sous quelles conditions les innovations technologiques, telles que la solution hydrogène pour la mobilité et la batterie pour le stockage de l'énergie électrique, peuvent-elles être déployées à grande échelle ? Quels sont les obstacles à l'appropriation par les usagers des technologies contribuant à la maîtrise de leur consommation d'énergie ? Telles sont les questions traitées dans cet ouvrage qui rassemble des contributions présentées lors du workshop MOMENTOM (*MO*lecules and *MA*terials for the *EN*ergy of *TO*morrow) du 21 novembre 2019 à la Maison des Sciences de l'Homme Paris-Saclay. S'inscrivant dans le cadre de l'Initiative de Recherche Stratégique du même nom, l'approche originale adoptée dans ces pages vise à croiser les regards de chimistes, économistes et juristes sur les modèles de référence et autres systèmes de représentation de la transition énergétique actuelle.

