



COLLÈGE
DE FRANCE
—1530—

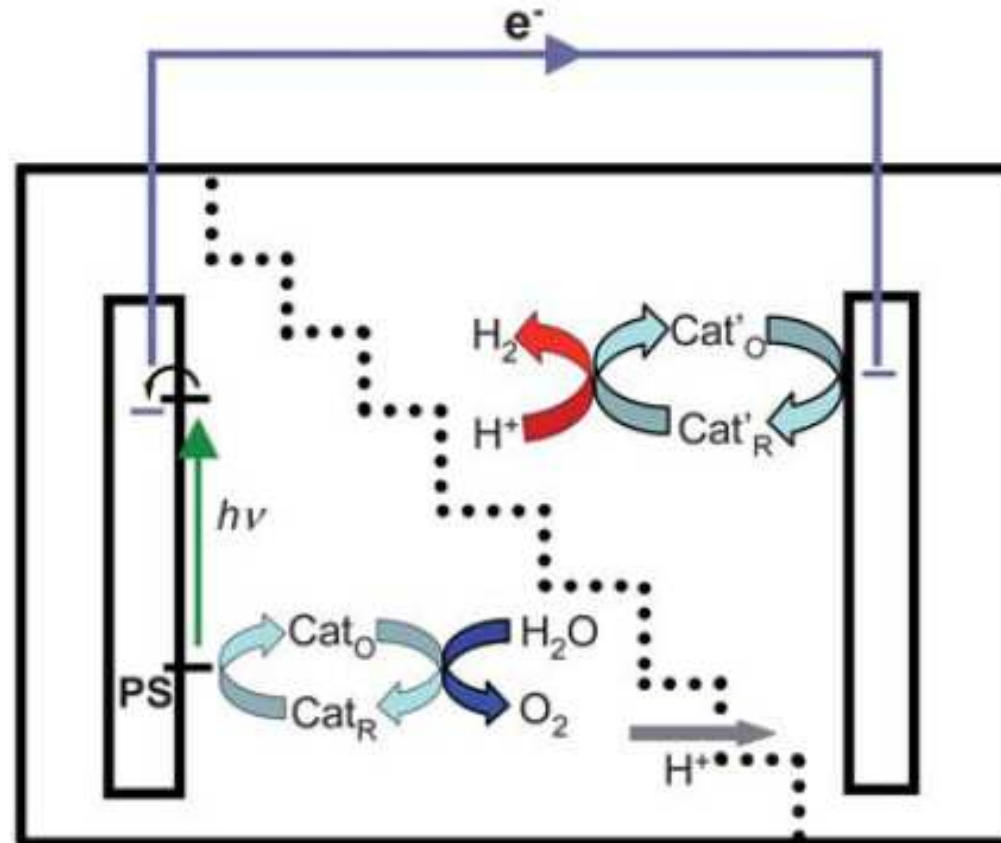
Nouveaux développements vers la photoréduction de l'eau en hydrogène

Marc Fontecave

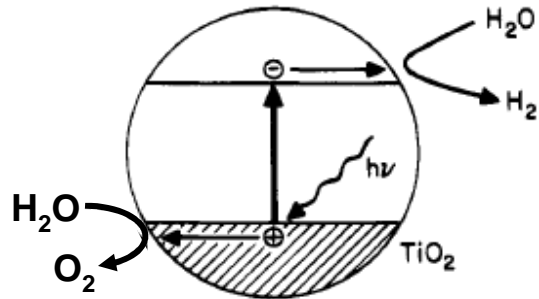
*Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, Université Joseph Fourier, CNRS, CEA/DSV/iRTSV
CEA-Grenoble 17 rue des martyrs 38054 Grenoble cedex 9, France
mfontecave@cea.fr; Phone: (0033)438789103 ; Fax: (0033)438789124*

Collège de France, 11 Place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05

Objectif: une cellule photoélectrochimique



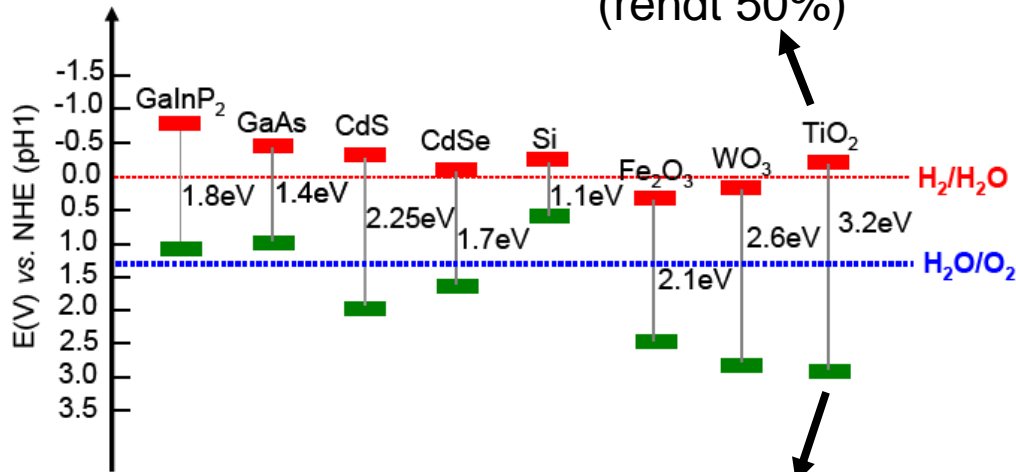
1972: Fujishima A. and Honda K. *Nature* 238 37
 Photolyse de l'eau via le SC TiO₂ (rendt <3%)



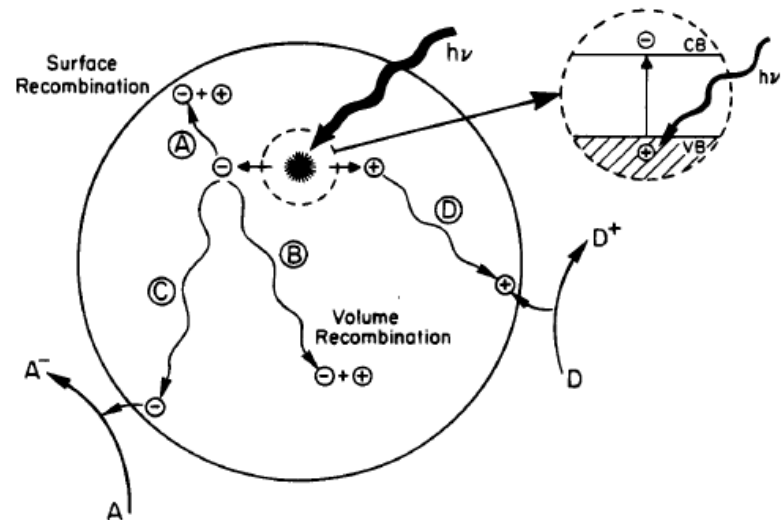
VERROUS:

1. Il faut des matériaux absorbant la lumière visible
2. Dans ce cas, ils ne peuvent pas à la fois réduire et oxyder H₂O
3. Il faut des catalyseurs (sans métaux nobles)
4. Pour optimiser les rendements limiter les recombinaisons de charge

Pb 1
 Irradiation UV uniquement
 (rendt 50%)



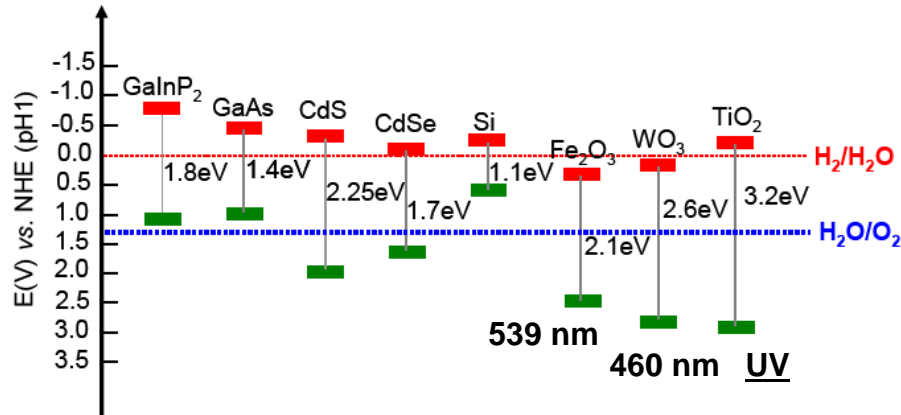
Pb 2
 Cinétique/catalyse



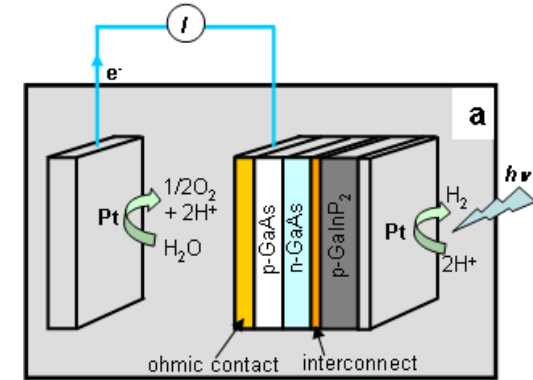


Matériaux semi conducteurs absorbant plus dans le visible:

- Nitrures et oxynitrures métalliques
- Oxydes mixtes $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$
- semi conducteurs III-IV: GaAs, GaInP₂



Turner, Science, 1998

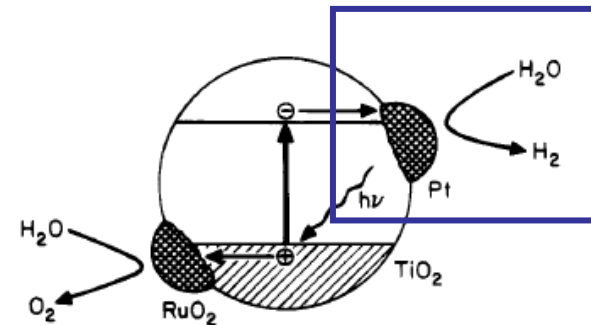
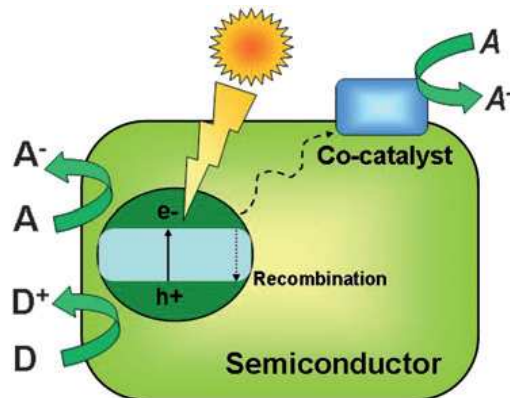


- Système couplé à cellule PV
- Le rendement atteint 12.4% (max théorique = 35%)
- Les matériaux semi-conducteurs utilisés sont très coûteux
- Utilisation de platine

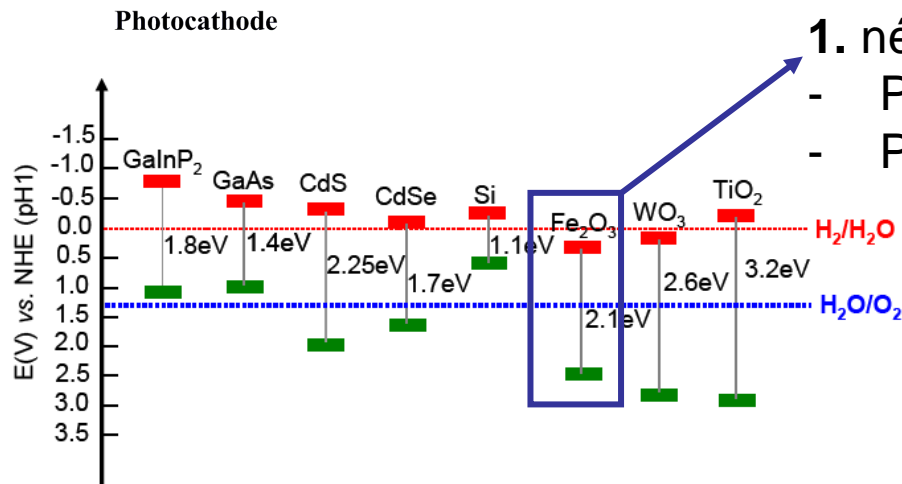
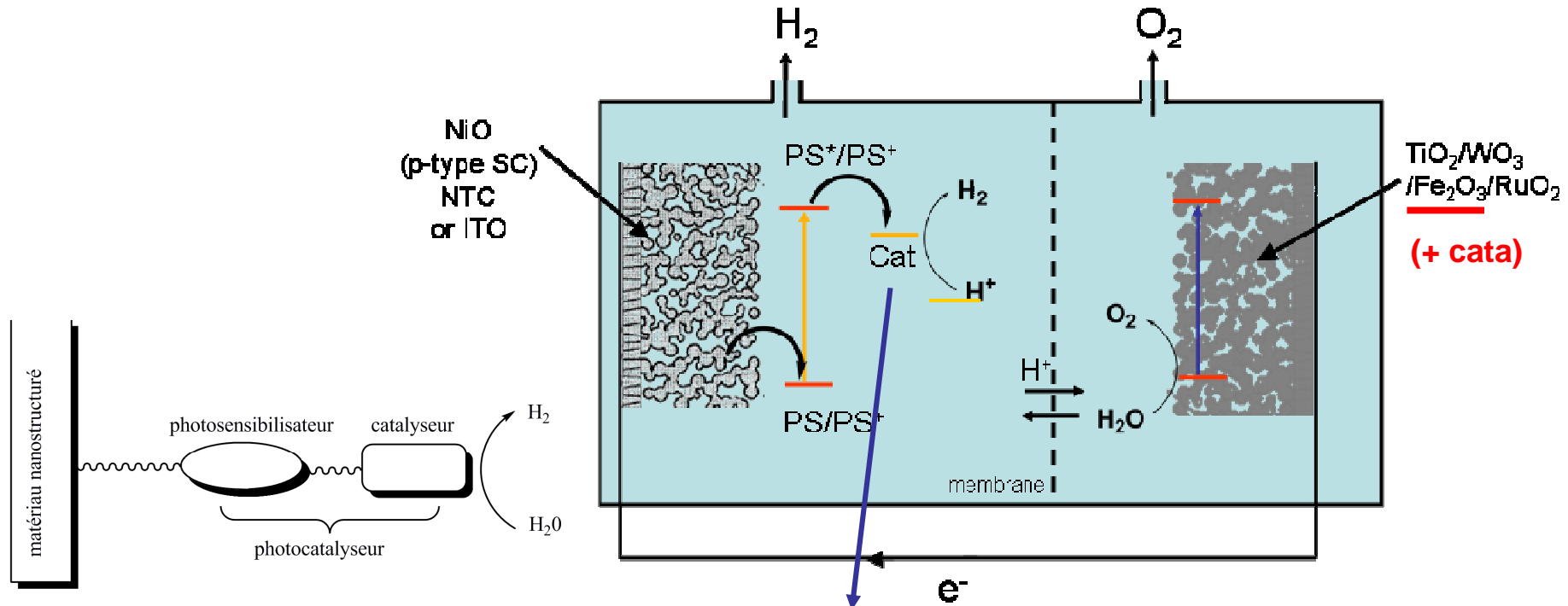


Catalyseurs:

- Pt, Pd, Ir, Rh, Ru...
- Ni, Co, Fe, Mn,...
- Complexes moléculaires



Objectif: une cellule photoélectrochimique



1. nécessité d'une photocathode

- Potentiel des électrons pas assez <0
- Potentiel du catalyseur trop <0

2. Avec 2 photosensibilisateurs absorbant des fractions complémentaires du spectre solaire on augmente le rendement (35%)

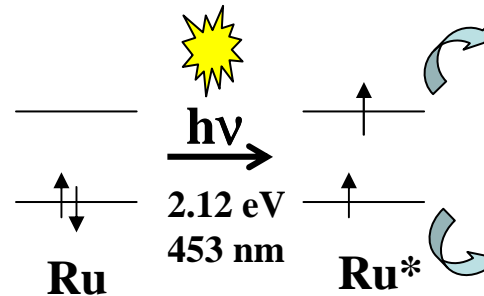
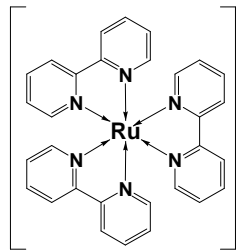
**Photosensibilisation:
thermodynamique**



$$\Delta G = + 140 \text{ kJ.mol}^{-1} (1.45 \text{ eV})$$

Cette énergie peut être fournie par la lumière visible
(800 nm: 1.56 eV; 400 nm: 3.12 eV)

Mais H^+ and NR_3 n'absorbent pas la lumière: besoin d'un **photosensibilisateur**



« **electron énergétique** »:

Ru^* est un réducteur puissant

$$\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{*2+}: -0.86\text{V (ECS)}$$

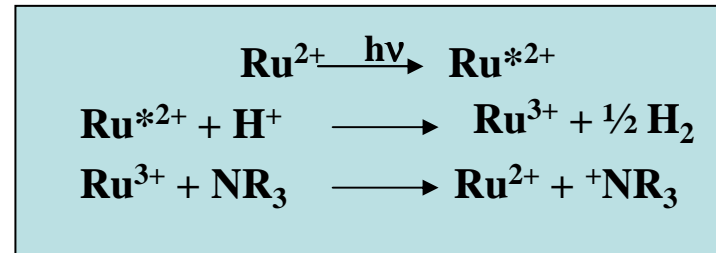
« **trou** »:

Ru^* est un oxydant puissant

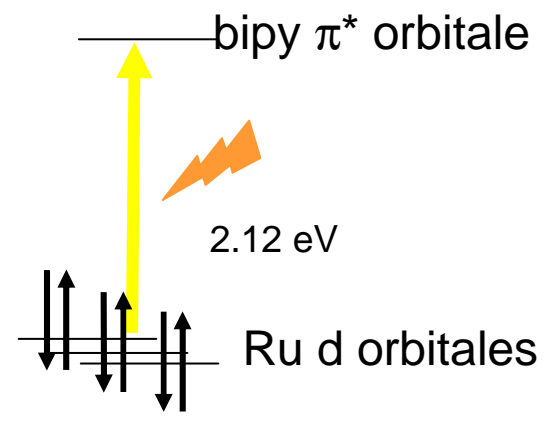
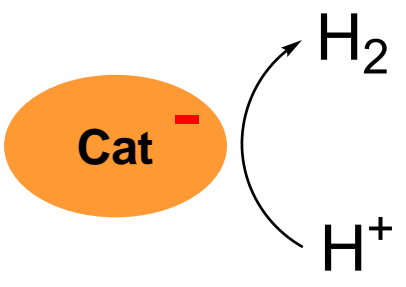
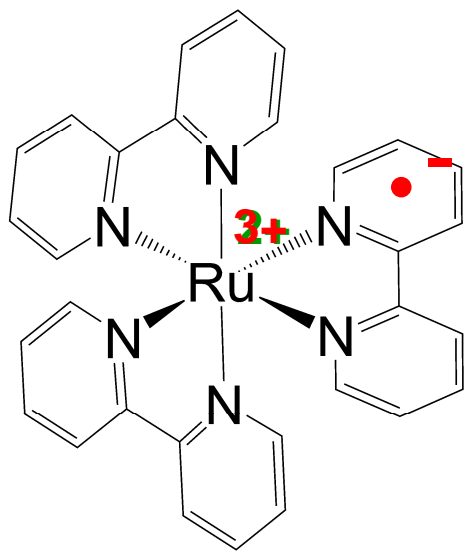
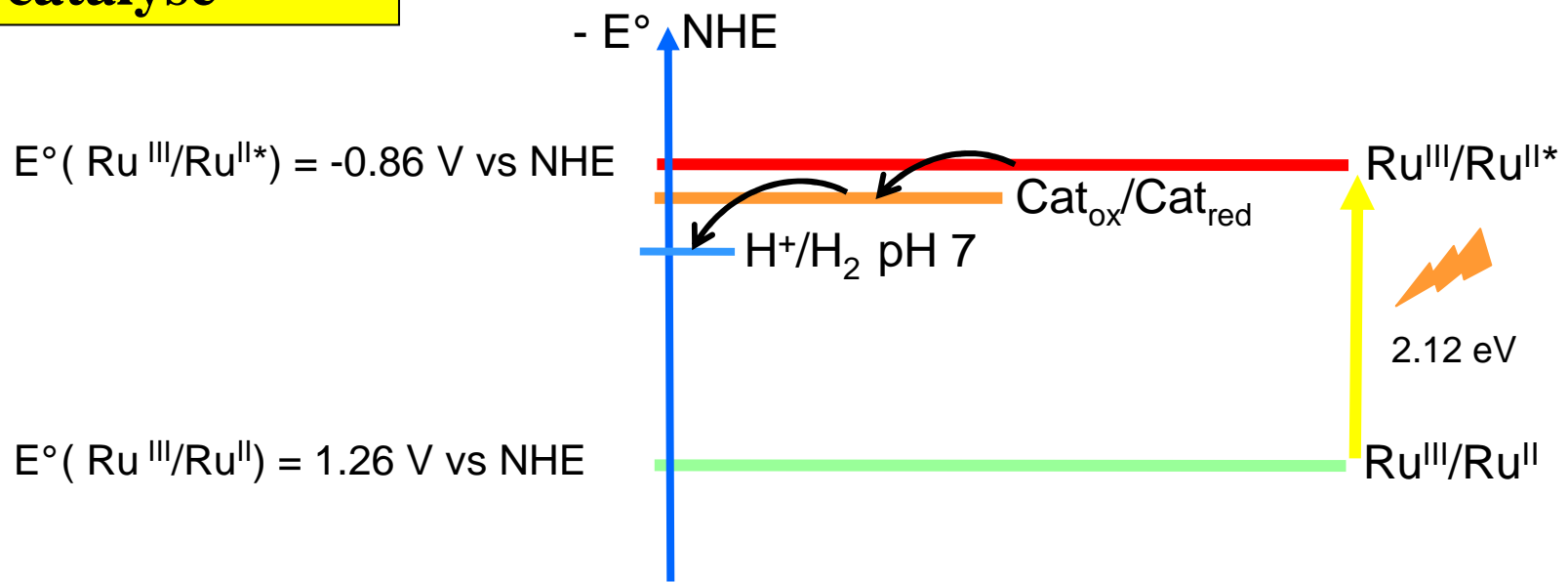
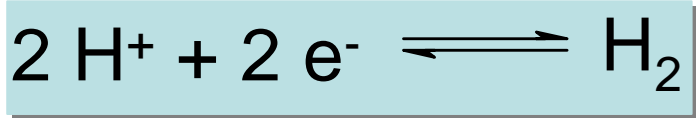
$$\text{Ru}^{*2+}/\text{Ru}^+: + 0.84\text{V (ECS)}$$

$$\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}: 1.26\text{V (ECS)}$$

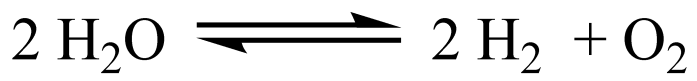
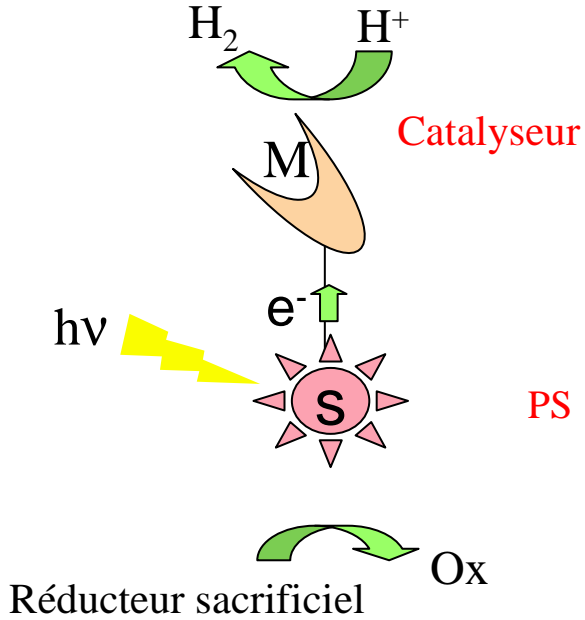
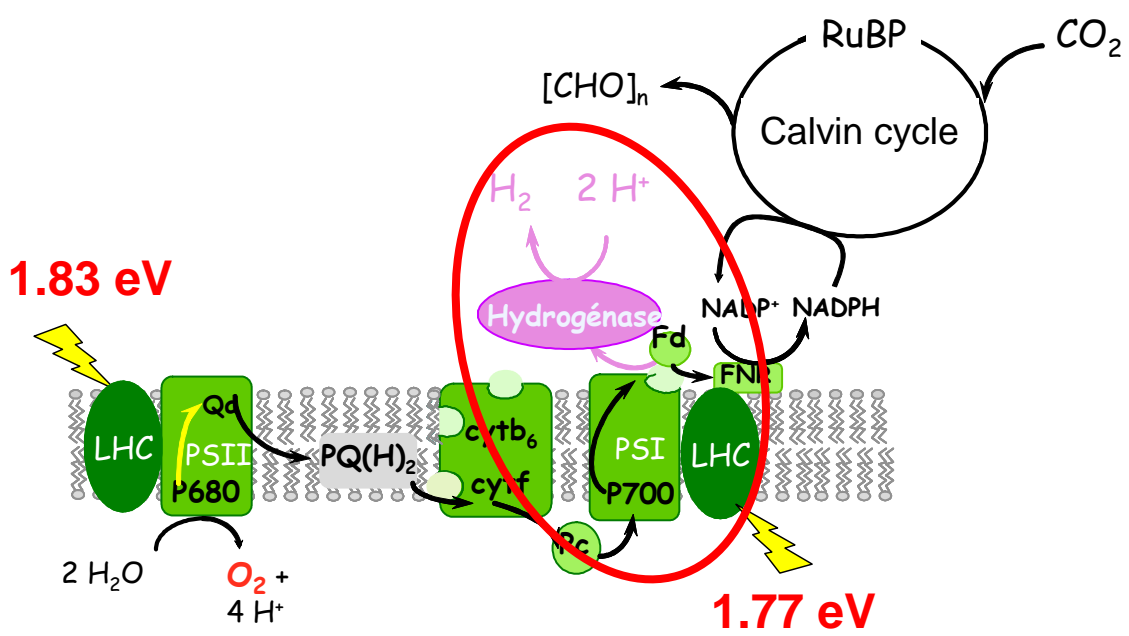
$$\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^+: -1.28\text{V (ECS)}$$



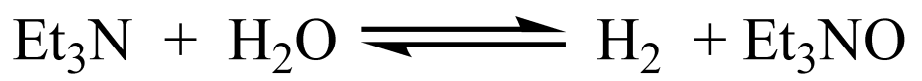
**Photosensibilisation:
catalyse**



Photosynthèse: un système à 2 photosensibilisateurs



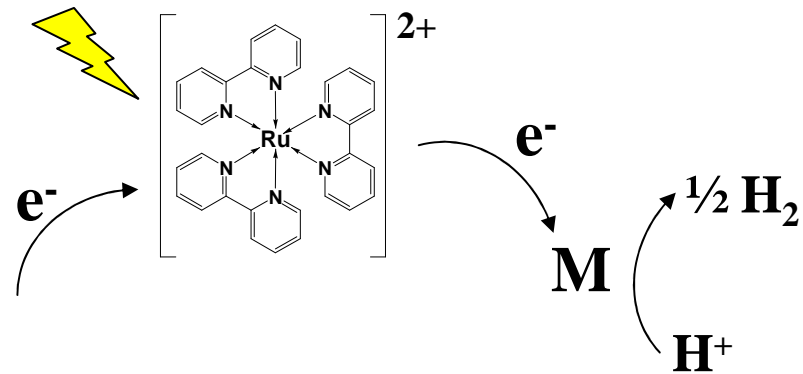
$\Delta_r G^\circ = 476 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 4 photons $\times 1.23 \text{ eV}$
 4 electrons



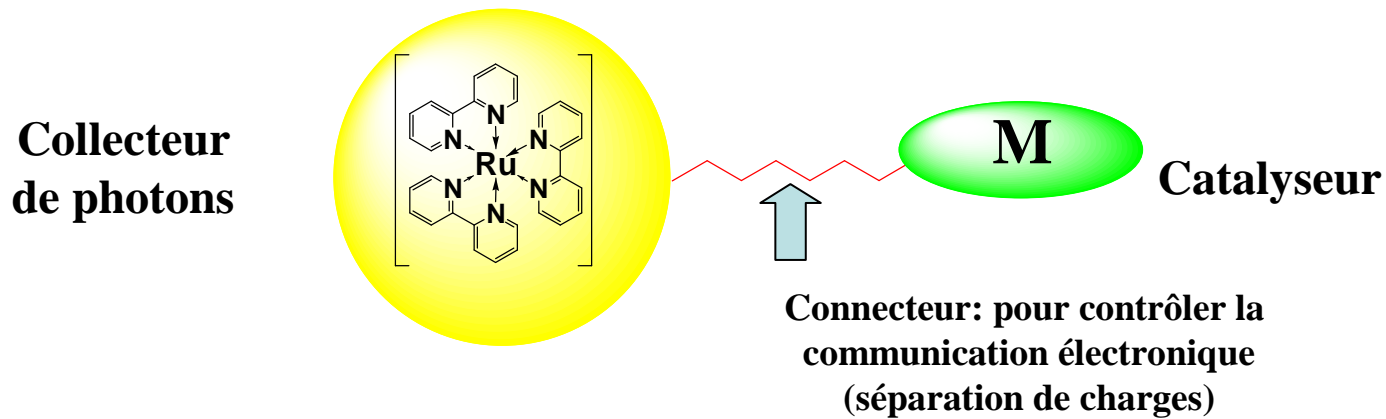
$\Delta_r G^\circ = 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 1 photon $\times 1.45 \text{ eV}$
 2 electrons

Pour chaque électron
1 photon 1.83 eV + 1 photon 1.77 eV

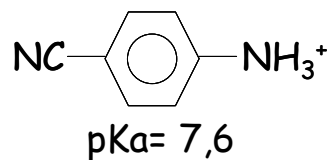
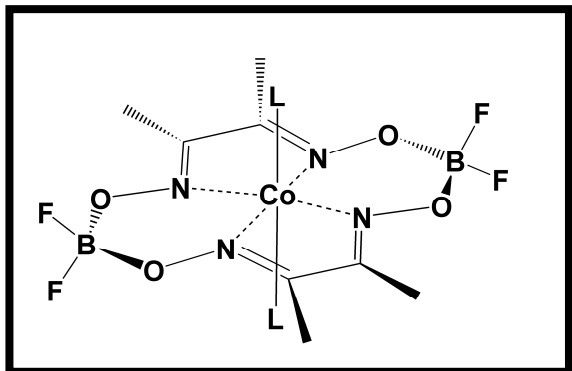
1.56 eV (800 nm) < Visible < 3.12 eV (400 nm)



- ⇒ Trouver le bon **catalyseur M** (métal non noble)
- ⇒ Trouver le bon **photosensibilisateur** (si métal, non noble)
- ⇒ Construire un système **supramoléculaire**
- ⇒ Travailler dans **l'eau**



Les cobaloximes



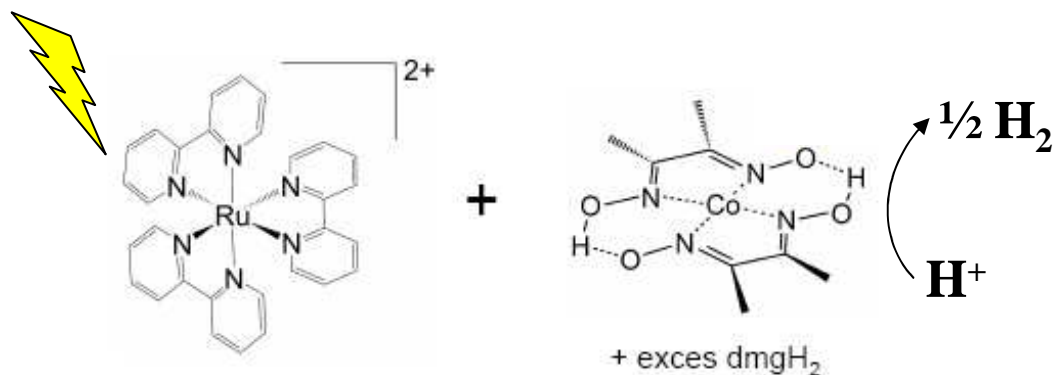
$$E_{\text{her}} = -0.4 \text{ V vs Ag/AgCl in CH}_3\text{CN}$$

$$92 \text{ TON}\cdot\text{h}^{-1} (-0.5 \text{ V})$$

Cobaloximes as functional models for hydrogenases. 2. Proton electroreduction catalyzed by difluoroboryl-bis(dimethylglyoximate)-cobalt(II) complexes in organic media

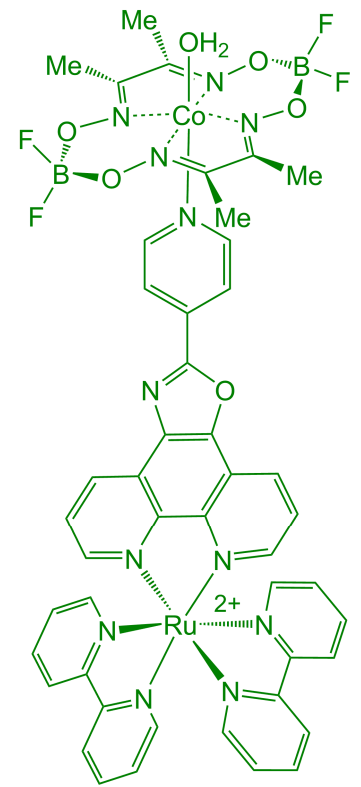
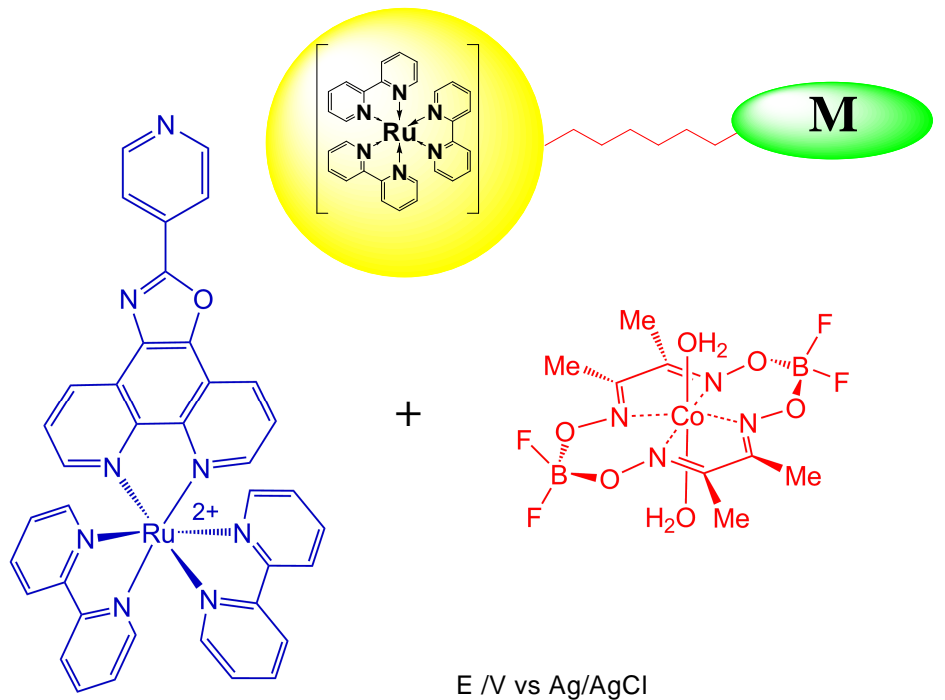
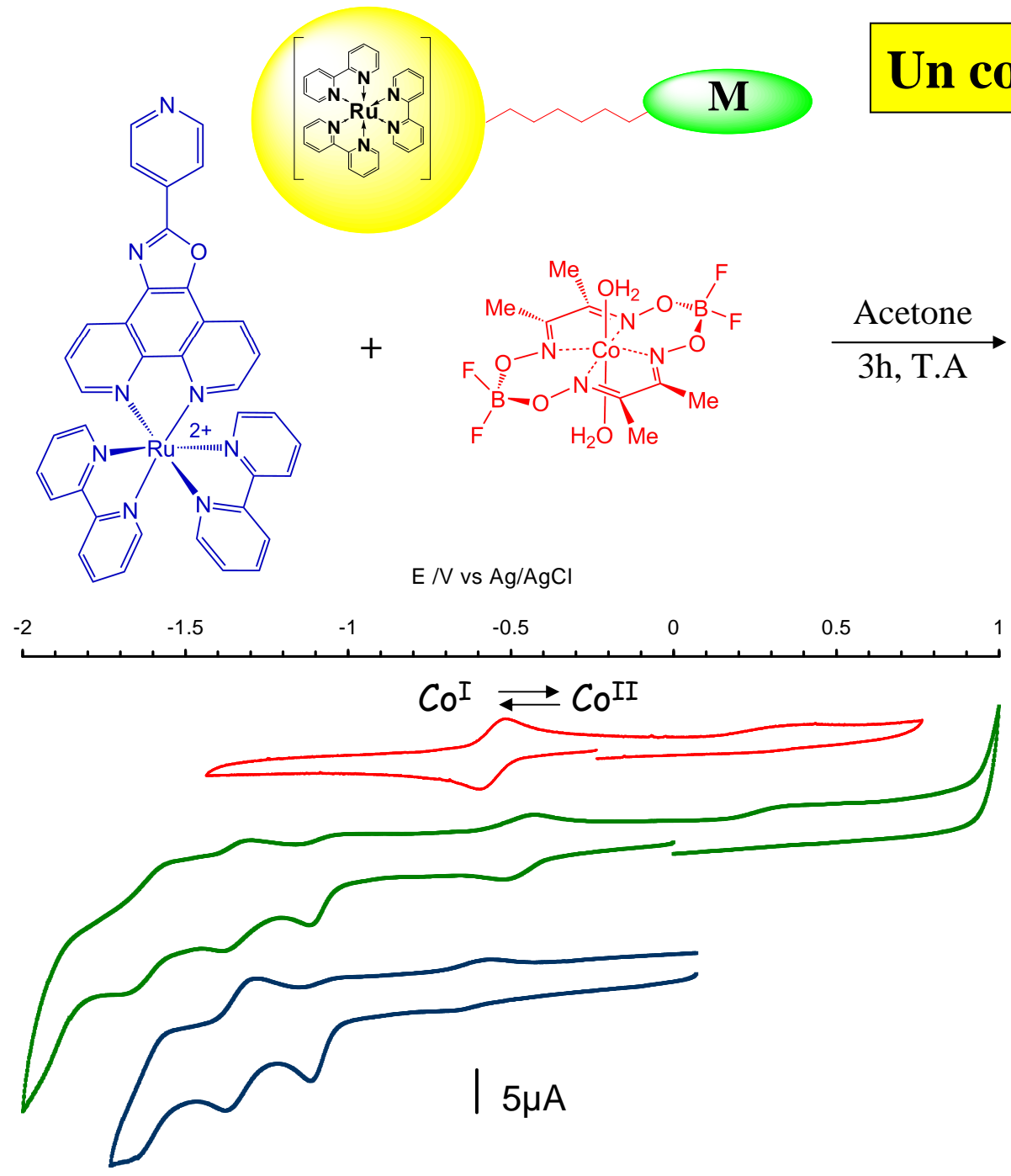
C. Baffert, V. Artero, M. Fontecave

Inorg. Chem. 2007, **46**, 1817-1824



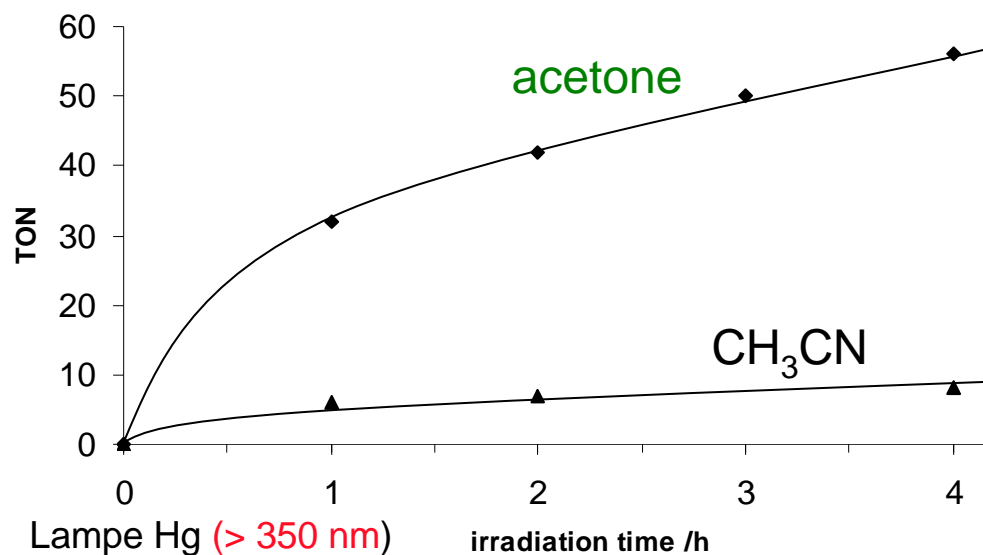
Lehn et al. *Nouveau Journal de Chimie* 1983

Un complexe Ru-Co



DMF 0.1M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$
 glassy carbon electrode,
 $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

H₂ Photoproduction



Acetone

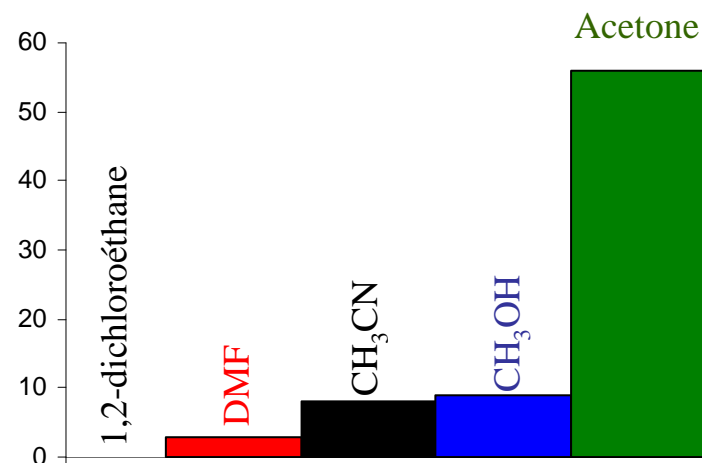
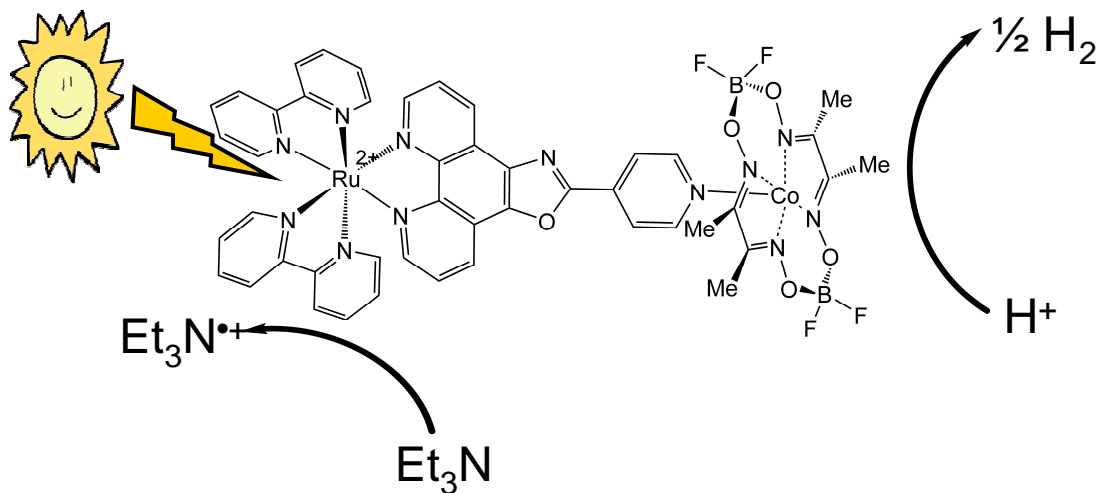
Et₃N : 100 equiv.

Et₃NHBF₄ : 100 equiv

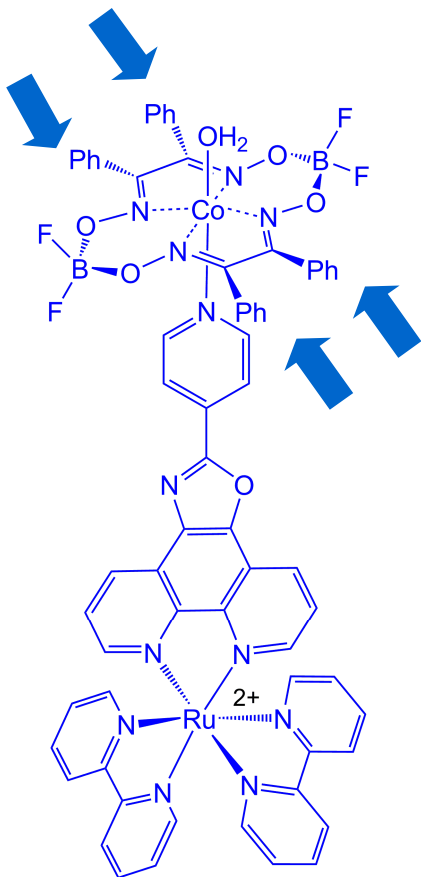
H₂ : GC



Fihri, A.; Artero, V.; Razavet, M.; Baffert, C.; Leibl, W.; Fontecave, M.,
Cobaloxime-Based Photocatalytic devices for Hydrogen Production.
Angewandte Chemie, International Edition 2008



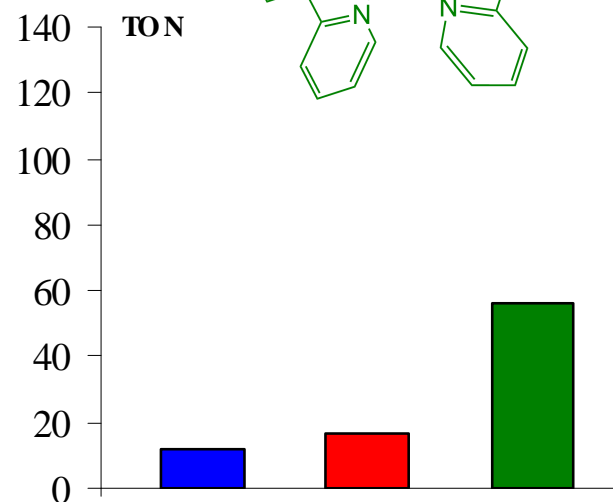
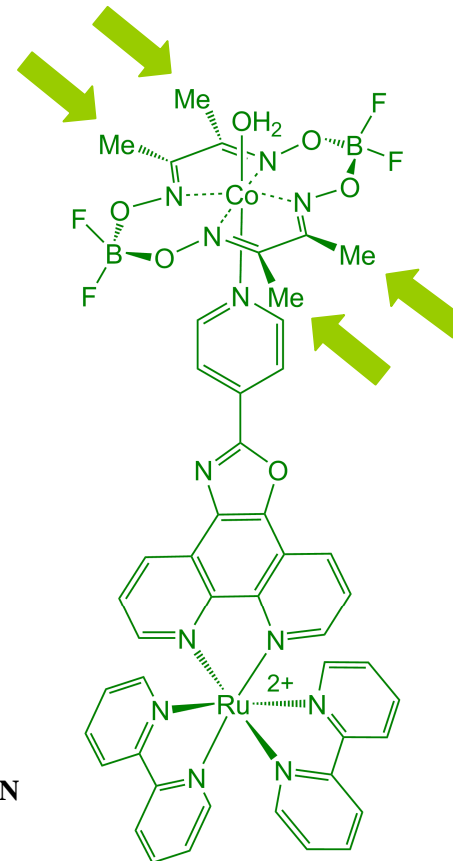
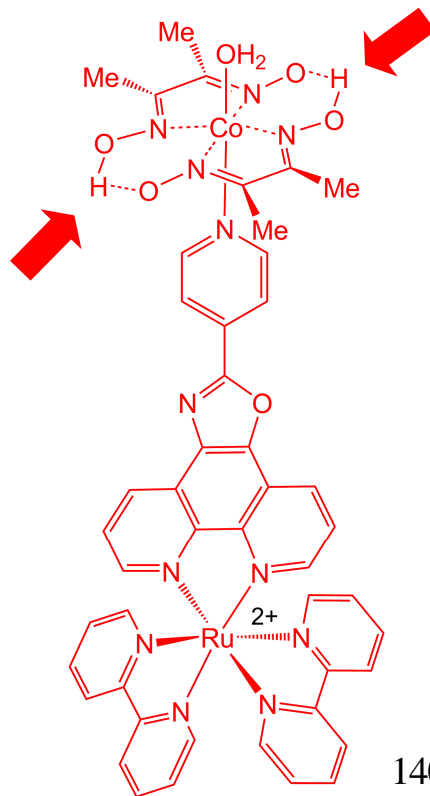
Un système modulable



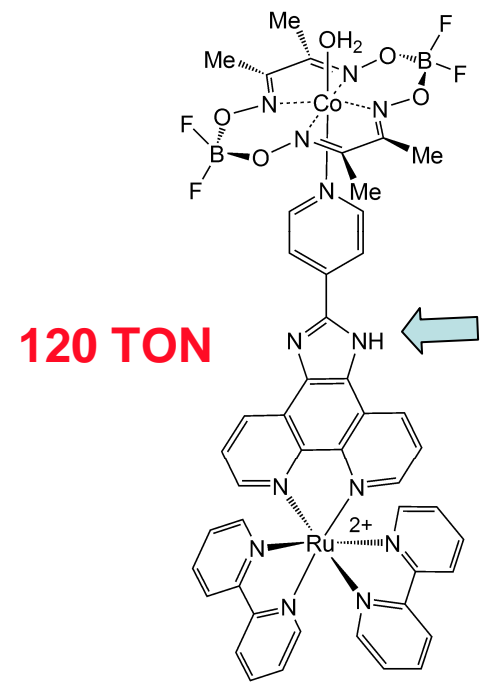
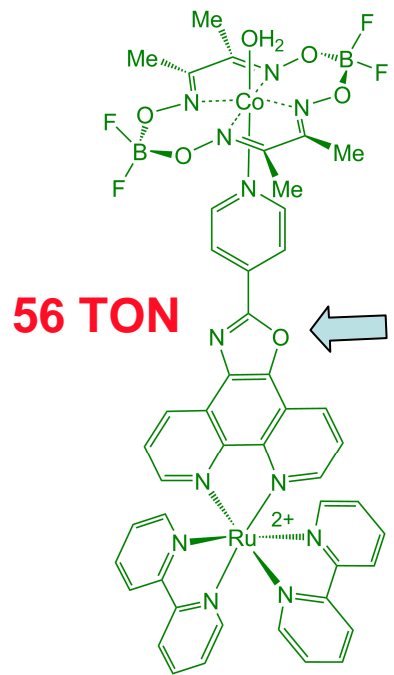
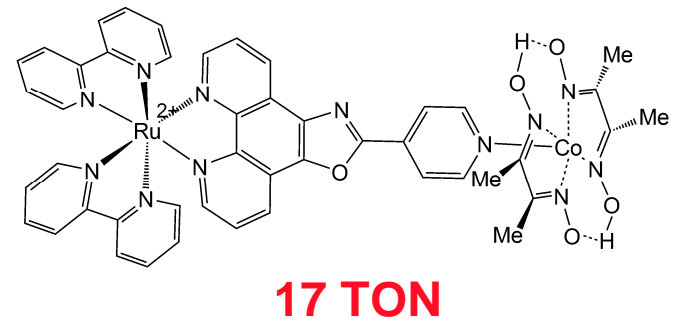
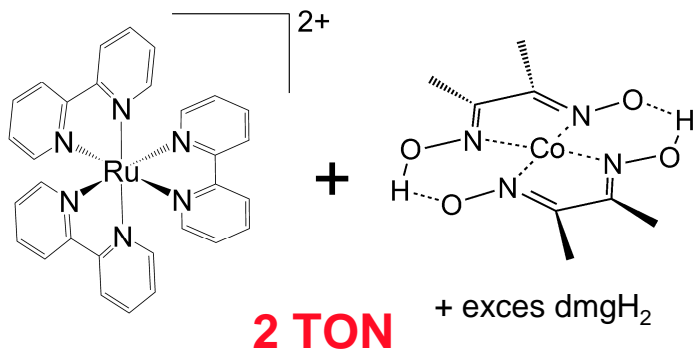
$E^\circ(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) = -0.9 \text{ V vs Ag/AgCl}$

$E^\circ(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) = -0.41 \text{ V vs Ag/AgCl}$

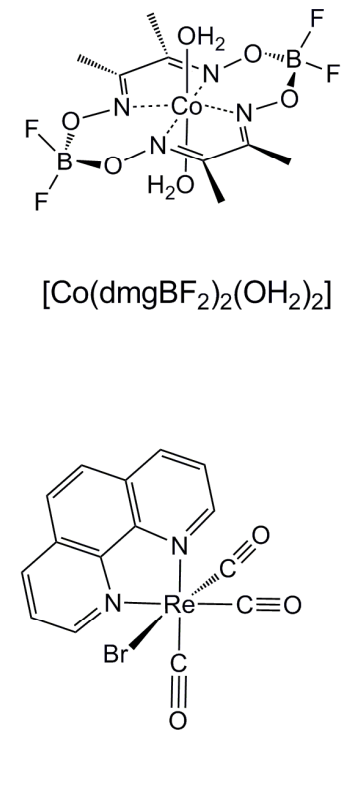
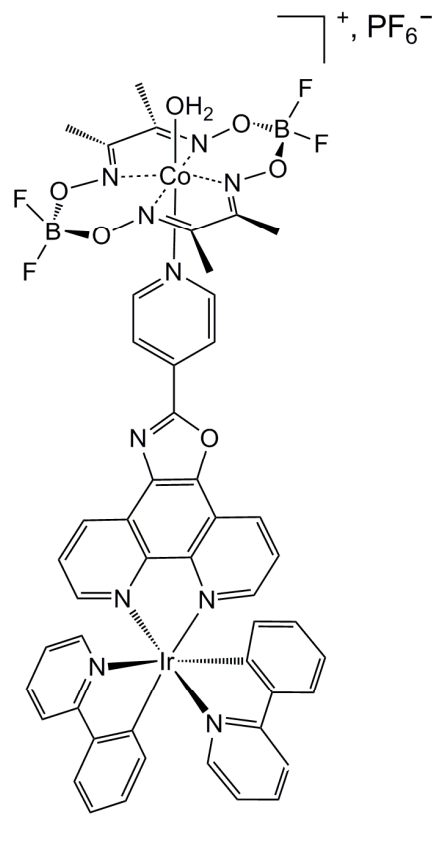
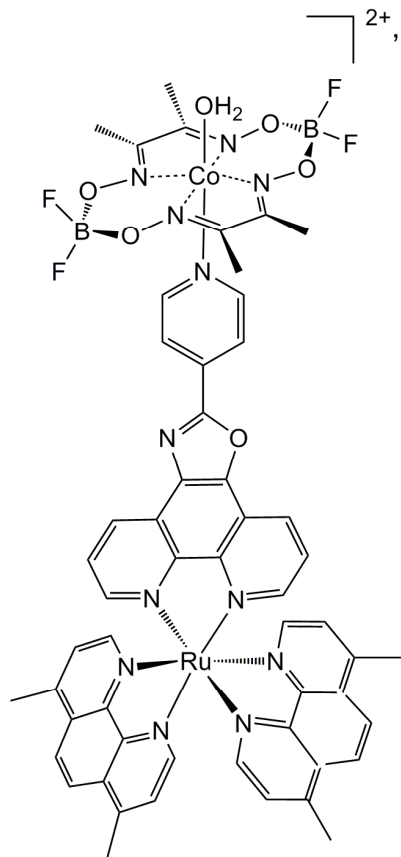
$E^\circ(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) = -0.23 \text{ V vs Ag/AgCl}$



Un système modulable



Un système modulaire



Turnovers

9

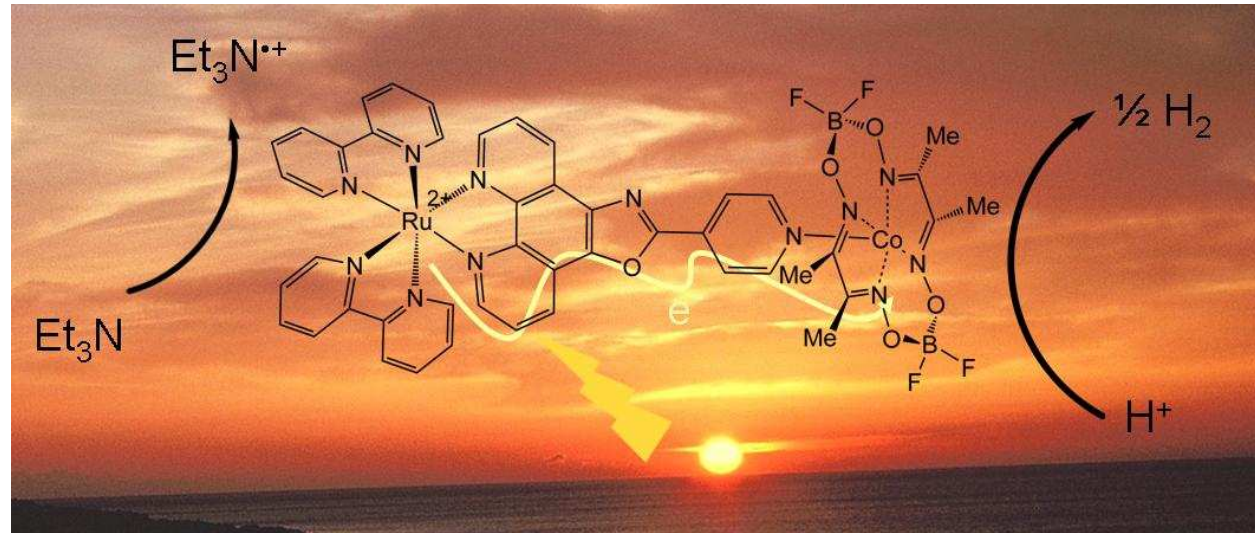
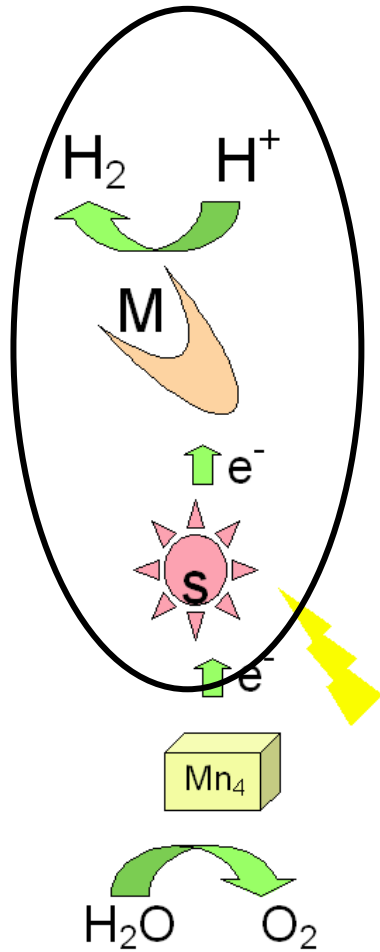
210

273

> 380 nm

Fihri, Artero, Fontecave, Dalton Trans 2008

Le premier photocatalyseur à base de métal non noble



Fihri, A.; Artero, V.; Razavet, M.; Baffert, C.; Leibl, W.; Fontecave, M.,
Cobaloxime-Based Photocatalytic devices for Hydrogen Production.
Angewandte Chemie, International Edition 2008

Exposition H2 au Palais de la Découverte (2008)



SCIENCE VIE

INGÉNIERIE

ON SAIT PRODUIRE DE L'HYDROGÈNE SANS PLATINE

Produire de l'hydrogène par photocatalyse sans utiliser de platine, tel est le coup de force réalisé par Marc Fontecave et son équipe du CEA qui sont parvenus à remplacer ce métal noble – rare et hors de prix – par du cobalt, plus commun. Ce nouveau système, plus économique, est également plus performant : "Il permet de faire une trentaine de cycles catalytiques en une heure alors que les autres en font deux ou trois", précise le chimiste. E.L.

✓ Ce métal noble pourrait bientôt être remplacé par le cobalt.



Avancée majeure pour produire l'hydrogène à moindre coût (étude)

PARIS, 10 jan 2008 (AFP) -Un obstacle à la production d'hydrogène à un coût acceptable a été franchi par une équipe de chercheurs français qui a réussi à produire ce gaz sans utiliser de catalyseur à base de métaux précieux comme le platine, ont-ils annoncé jeudi.

Ce catalyseur, qui libère l'hydrogène de l'eau, est à base de cobalt et son efficacité est "supérieure aux systèmes comparables renfermant des catalyseurs à base de métaux nobles", comme le platine, l'or ou l'argent, ont indiqué dans un communiqué les chercheurs, du Commissariat à l'énergie atomique (CEA) et du Centre national de la recherche scientifique (CNRS).

Les matériaux sont l'un des verrous les plus importants à faire sauter dans la production d'hydrogène car ils sont très onéreux. Le dispositif présenté par les chercheurs français dans l'édition internationale de la revue *Angewandte Chemie* du 4 janvier comporte également un système de photosensibilisateur - pour capter l'énergie lumineuse - utilisant du ruthénium, un autre métal précieux. "Une prochaine étape de ces recherches visera à s'en affranchir", soulignent-ils.

"Les travaux publiés constituent une avancée considérable dans le domaine de la photo-production d'hydrogène", affirment le CEA et le CNRS.

Dans moins de 20 ans, selon les spécialistes, l'hydrogène pourrait devenir une source d'énergie presque ordinaire dans notre vie quotidienne, du téléphone portable au chauffage des bâtiments en passant par les transports. gcv/mpf/abl

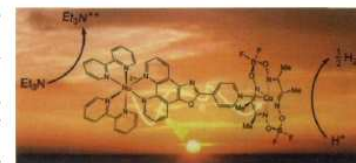


ENERGIE

La production d'hydrogène mime le vivant

• DES CHERCHEURS DE GRENOBLE ont réussi à produire de l'hydrogène en s'inspirant des réactions chimiques intervenant dans la photosynthèse chez les végétaux.

L'avenir de l'hydrogène comme source d'énergie et son utilisation dans les piles à combustible passe par la mise au point de technologies de production adéquates et économiques. Pour produire de l'hydrogène, les chercheurs grenoblois du Laboratoire de chimie et biologie des métaux (CEA-CNRS-université Joseph-Fourier) ont eu l'idée de s'inspirer des réactions chimiques intervenant dans la photosynthèse chez les végétaux. Ils proposent ainsi une alternative à la voie actuelle basée sur les propriétés catalytiques de métaux



Cette structure comprenant du cobalt et du ruthénium libère l'hydrogène de l'eau sous l'effet de la lumière.

nobles comme le platine, le palladium et le rhodium, dont la rareté et le coût posent problème.

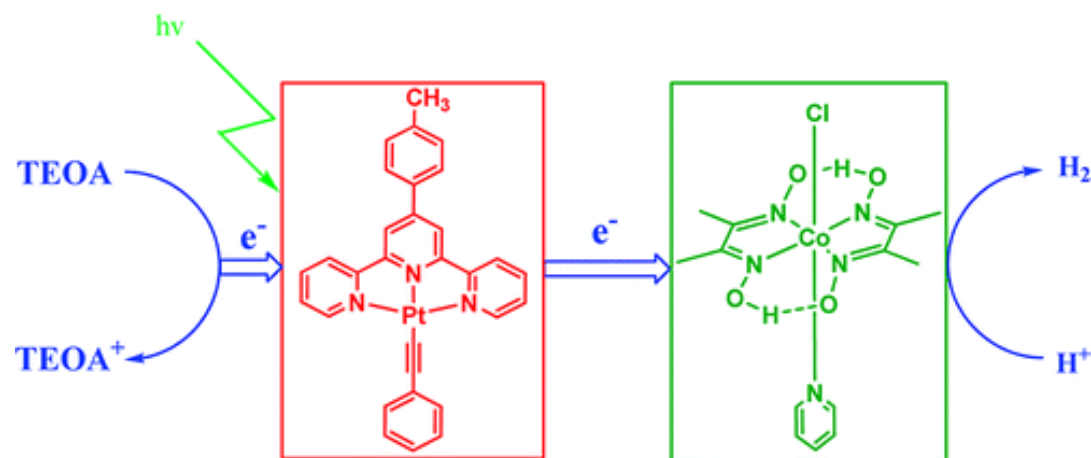
Les recherches des scientifiques grenoblois entrent dans le cadre des travaux menés dans le monde visant à exploiter des catalyseurs à base de métaux plus abondants.

Leur approche utilise une structure organométallique comprenant d'une part du cobalt, à fonction de catalyseur et, d'autre part, du ruthénium, qui joue le rôle de photosensibilisateur. Une molécule du type de celle trouvée chez l'algue verte productrice d'hydro-

gène! Sous l'effet de la lumière, les électrons fournis par une molécule organique (Et3N, en l'occurrence) sont utilisés pour libérer l'hydrogène de l'eau, au niveau du cobalt. Et ce, avec une efficacité supérieure à celle obtenue avec les systèmes comparables renfermant des catalyseurs à base de métaux nobles. Afin de rendre leur système encore plus intéressant, les chercheurs tentent de remplacer le coûteux ruthénium par des nanoparticules inorganiques – comme des points quantiques – à fonction de photosensibilisateur. M. L. T.

A Homogeneous System for the Photogeneration of Hydrogen from Water Based on a Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Chromophore and a Molecular Cobalt Catalyst

Pingwu Du, Kathryn Knowles, and Richard Eisenberg*



10^{-5} M Pt, $2 \cdot 10^{-4}$ Co, $1.6 \cdot 10^{-2}$ M TEOA

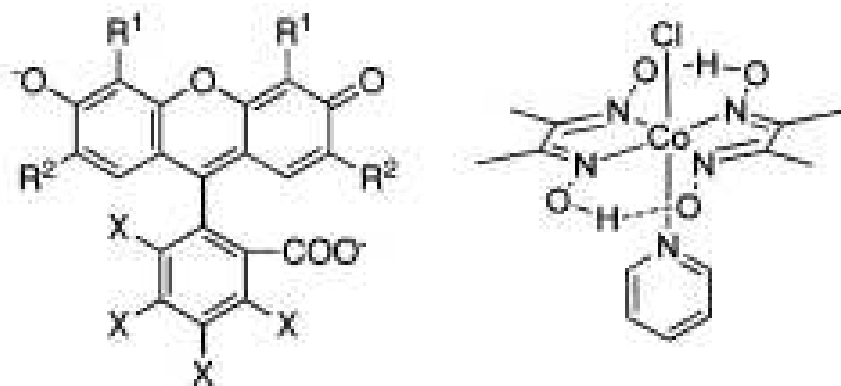
MeCN/H₂O: 3/2, pH 8.5

$\lambda > 410$ nm

400 cycles (Pt)/10h

Making Hydrogen from Water Using a Homogeneous System Without Noble Metals

Theodore Lazarides, Theresa McCormick, Pingwu Du, Gengeng Luo, Brian Lindley, and Richard Eisenberg*



Eosin Y: $R^1=R^2=Br$, $X=H$

Rose Bengal: $R^1=H, R^2=I$, $X=Cl$

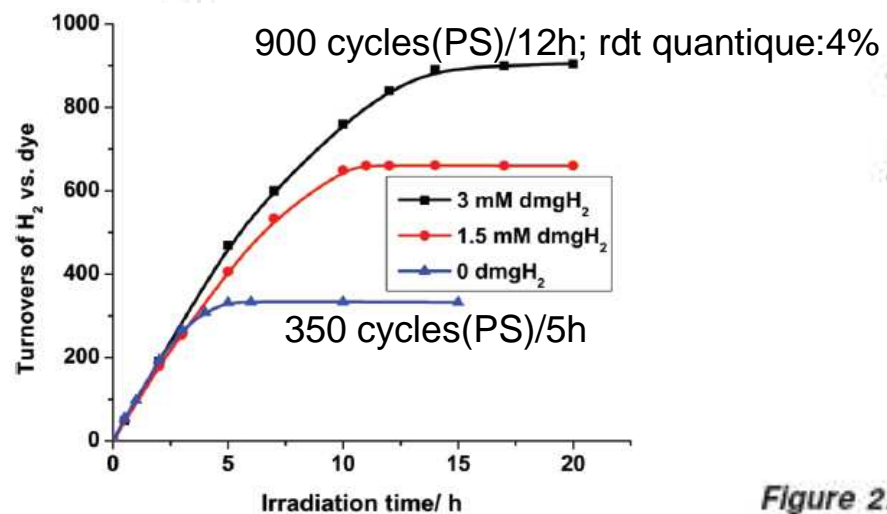


Figure 1. Hydrogen production from systems containing **1** (5×10^{-5} M), **5** (2.48×10^{-4} M), TEOA (5% v/v), and different concentrations of dmgH_2 in MeCN/H₂O 1:1 upon irradiation ($\lambda > 450$ nm) at pH 7.

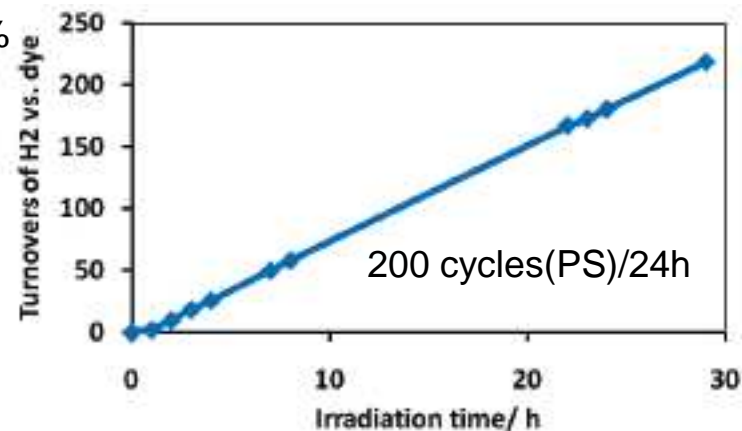
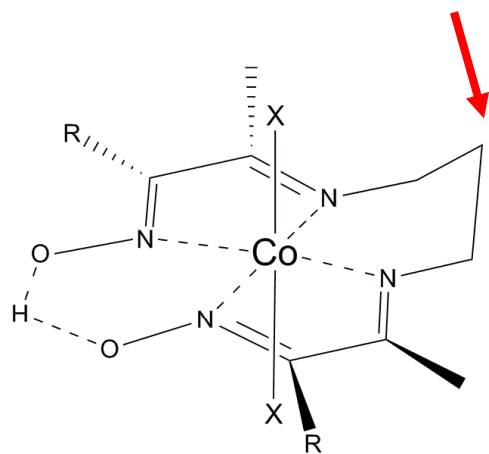


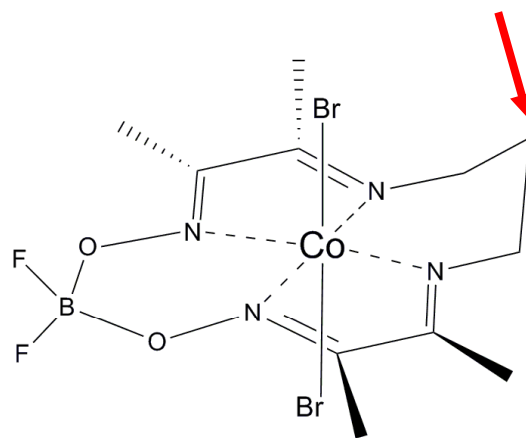
Figure 2. Turnovers of H₂ from system containing **1** (5×10^{-5} M), **5** (2.48×10^{-4} M), and TEOA (5% v/v) in MeCN/H₂O 1:1 (pH 7) upon irradiation using the 20 nm wide bandpass filter centered at 520 nm.

Complexes diimine-dioxime de cobalt

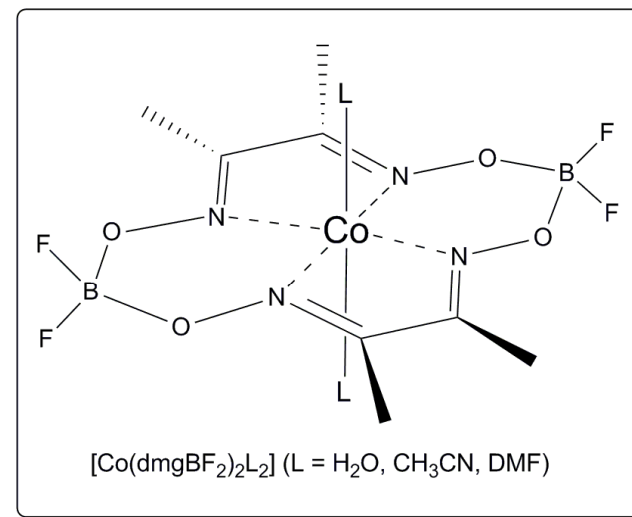
V. Artero, M. Fontecave, PNAS (2009) 106,20627



R = Me, X = Br [Co(DO)(DOH)pnBr₂]
R = H, X = Cl [Co(MO)(MOH)pnCl₂]



[Co((DO)₂BF₂)pnBr₂]



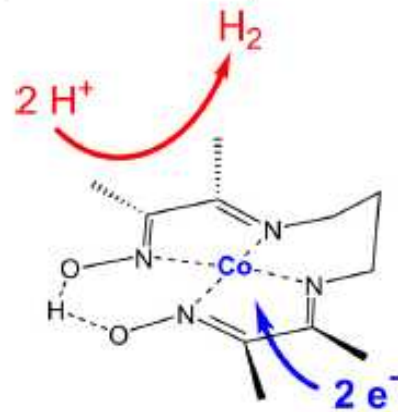
[Co(dmgBF₂)₂L₂] (L = H₂O, CH₃CN, DMF)



Possibilité d'attachement covalent
à des photosensibilisateurs (stabilisation).

Hydrogen generated by a synthetic catalyst

The need for clean, renewable energy has focused research efforts on finding efficient ways to produce hydrogen, a molecular gas that can fuel engines and reduce carbon emissions. Industrial-



Renewable generation of hydrogen.

scale hydrogen production, however, currently relies on scarce, expensive, and unsustainable platinum catalysts.

Other production methods rely on macrocyclic cobalt complexes called cobaloxime catalysts that have structures similar to some vitamins and protein cofactors. These complexes degrade quickly in the acidic environment required for hydrogen production.

Pierre-André Jacques et al.

modified macrocyclic cobalt complexes to create efficient molecular catalysts that can withstand acidic conditions. The authors created the catalysts by providing the metal center, cobalt or nickel, with a diimine-dioxime environment that contained a proton-exchange site, mimicking the structure of naturally occurring enzymes that produce molecular hydrogen. In addition to greater stability, the catalyst exhibited lower overvoltages and better turnover frequencies than previous cobaloxime catalysts.

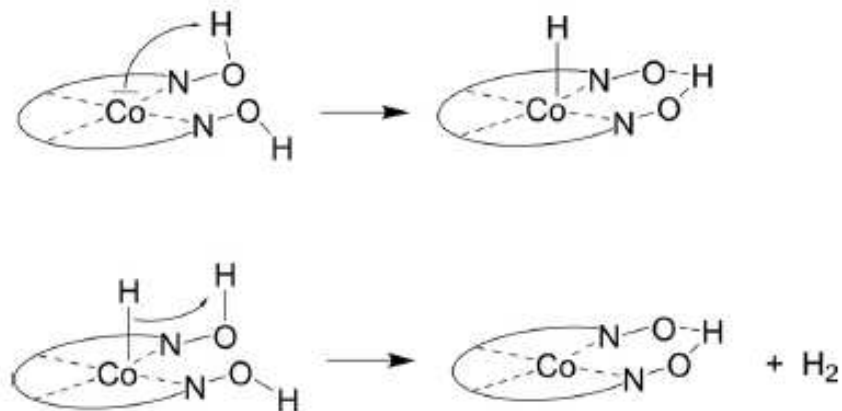
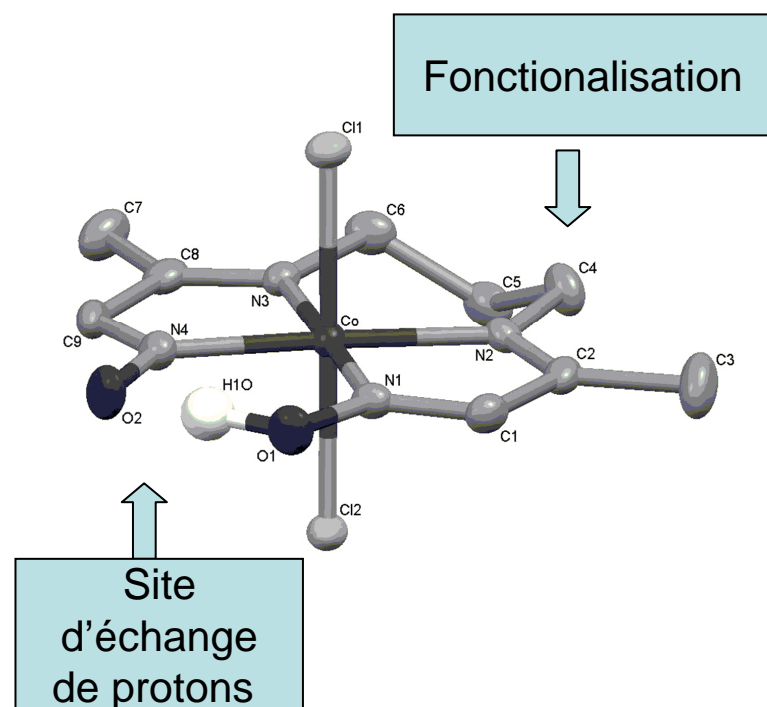
Because cobalt and nickel are abundant in the earth's crust, this research may pave the way for efficient hydrogen engines and cells for photochemical water-splitting, according to the authors. — F.A.

“Cobalt and nickel diimine-dioxime complexes as molecular electrocatalysts for hydrogen evolution with low overvoltages” by Pierre-André Jacques, Vincent Artero, Jacques Pécaut, and Marc Fontecave (see pages 20627–20632)

Table 3. Bulk electrolysis experiments for H₂ evolution from various acids (50 mmol) catalyzed by Co and Ni complexes (0.5 mmol) carried out in CH₃CN (*n*Bu₄NBF₄ 0.1 mol·L⁻¹) at a graphite rod electrode

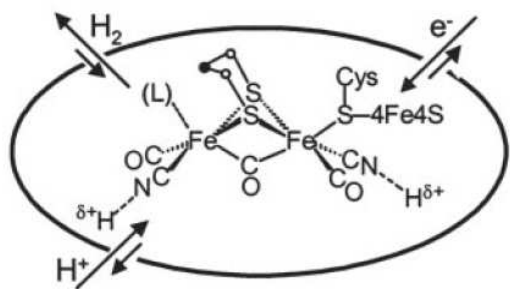
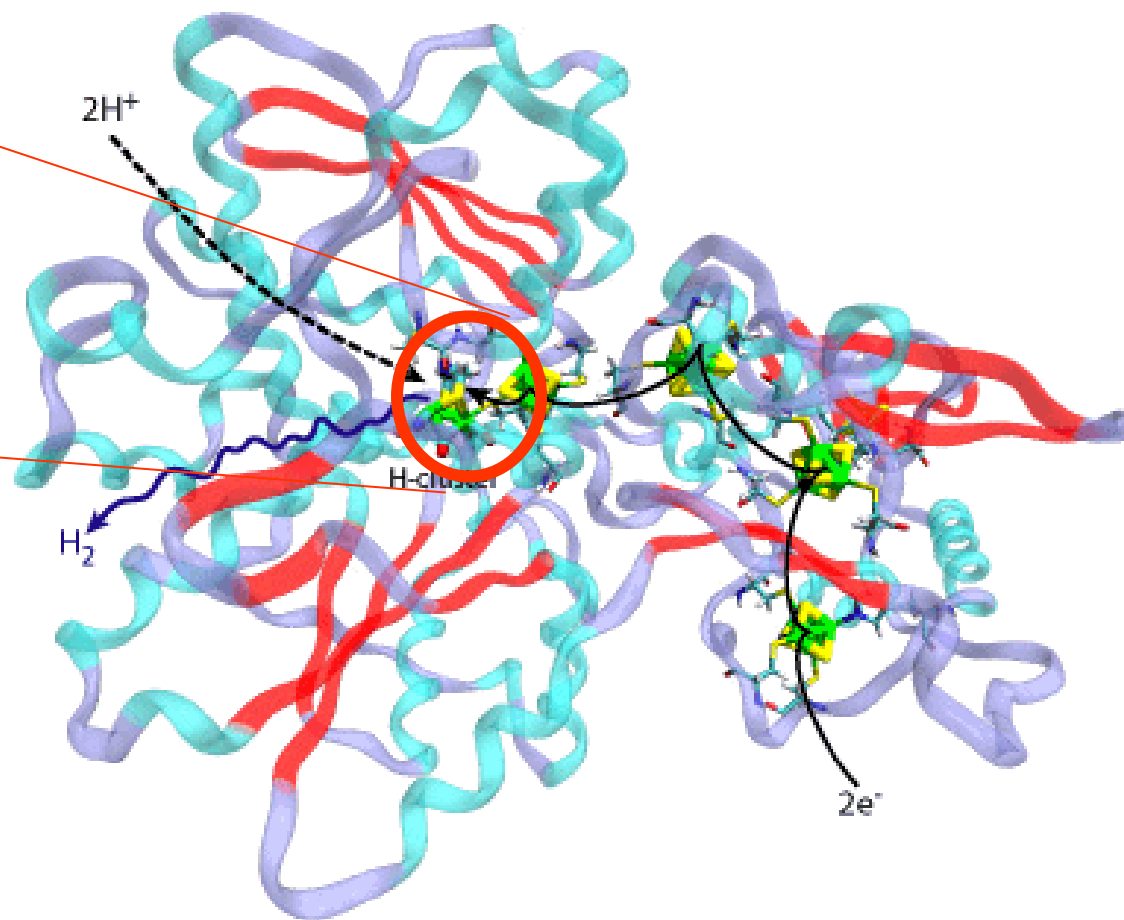
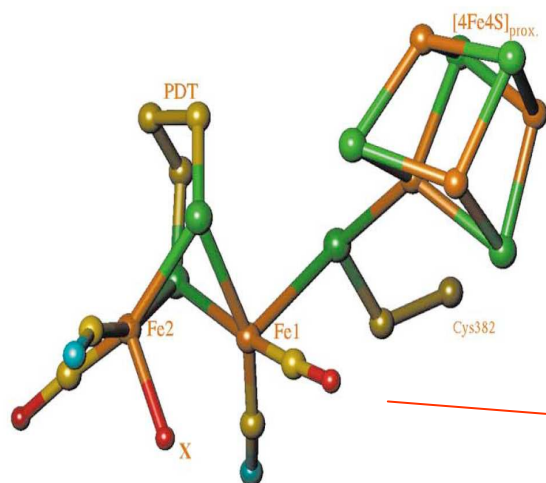
Catalyst	Proton source	Applied potential, V vs. Fc ⁺⁰	TON/3 h	Faradaic yield, %
[Co(DO)(DOH)pnBr ₂]	<i>p</i> -CN(C ₆ H ₄)NH ₃ (BF ₄)	-0.78	40	92
	Tosic acid	-0.83	4	50
	PhNH ₃ (BF ₄)	-0.97	27	90
	TFA	-1.0	20	91
[Co((DO) ₂ BF ₂)pnBr ₂]	<i>p</i> -CN(C ₆ H ₄)NH ₃ (BF ₄)	-0.82	20	100
	Tosic acid	-0.85	15	100
	TFA	-0.89	7	90
[Ni(DO)(DOH)pn](ClO ₄)	Et ₃ NHCl	-1.54	7	30
[Ni((DO) ₂ BF ₂)pn](ClO ₄)	<i>p</i> -CN(C ₆ H ₄)NH ₃ (BF ₄)	-0.95	4	60
[Ni(MO)(MOH)pnCl]	<i>p</i> -CN(C ₆ H ₄)NH ₃ (BF ₄)	-1.1	20	70
[Co(dmgbF ₂) ₂ (CH ₃ CN) ₂]	<i>p</i> -CN(C ₆ H ₄)NH ₃ (BF ₄)	-0.92	50	≈ 100
[Co(dmgbH) ₂ pyCl]	Et ₃ NHCl	-1.32	50	>85

The amount of evolved hydrogen has been determined through GC analysis.



Scheme 4. Possible intramolecular proton transfer steps along the catalytic mechanism of H-linked dioxime H₂-evolving catalysts.

Les modèles des Hydrogénases à fer



Active site of Fe-H₂ase

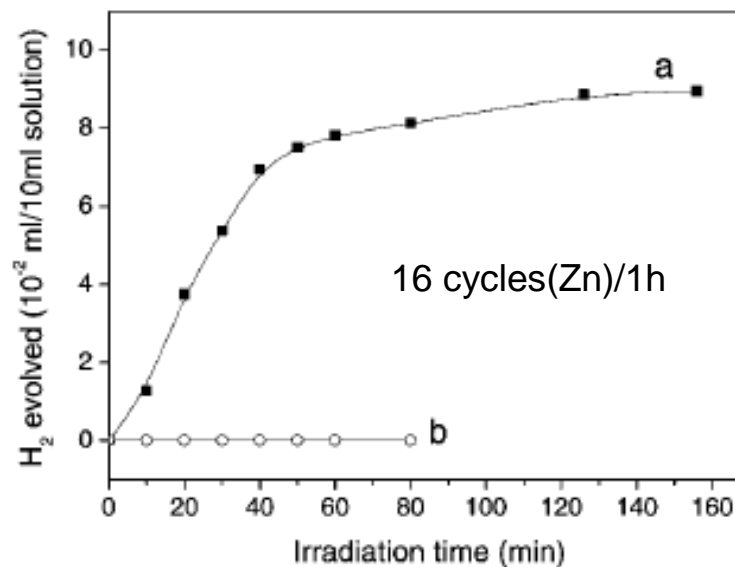
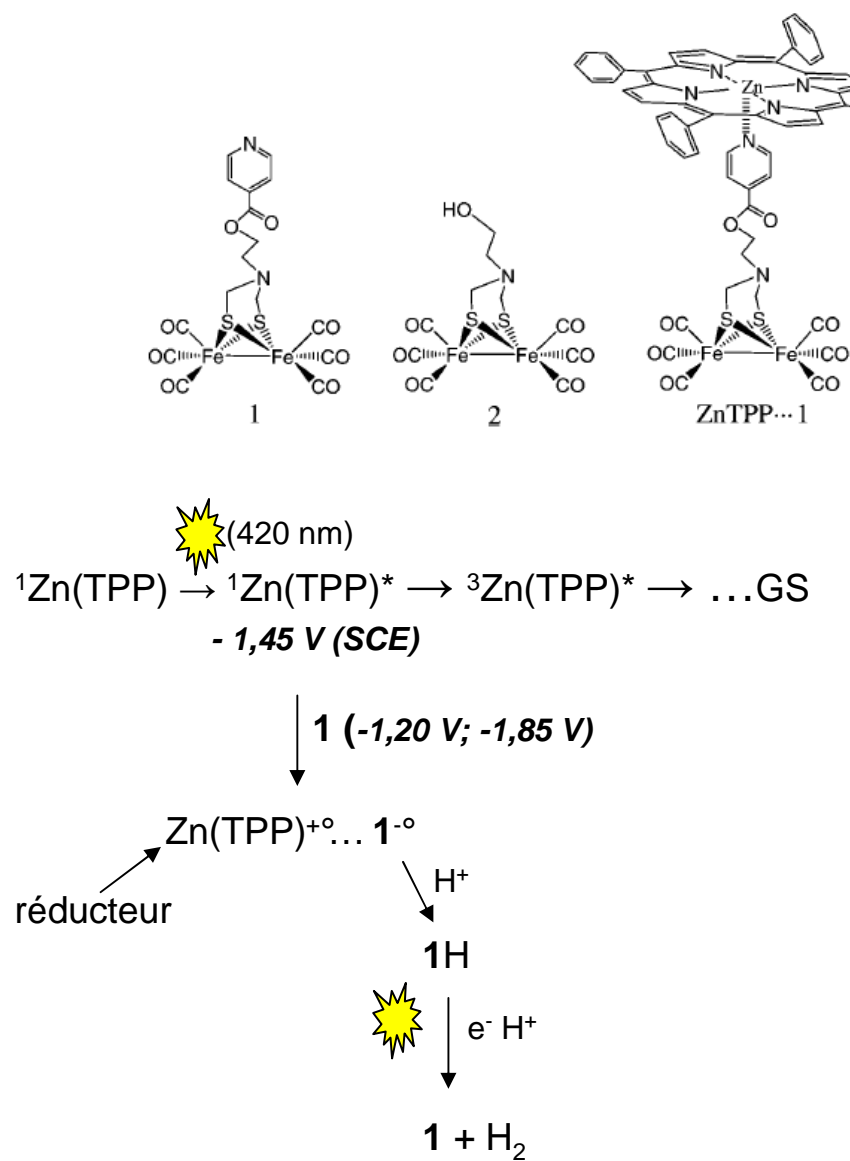
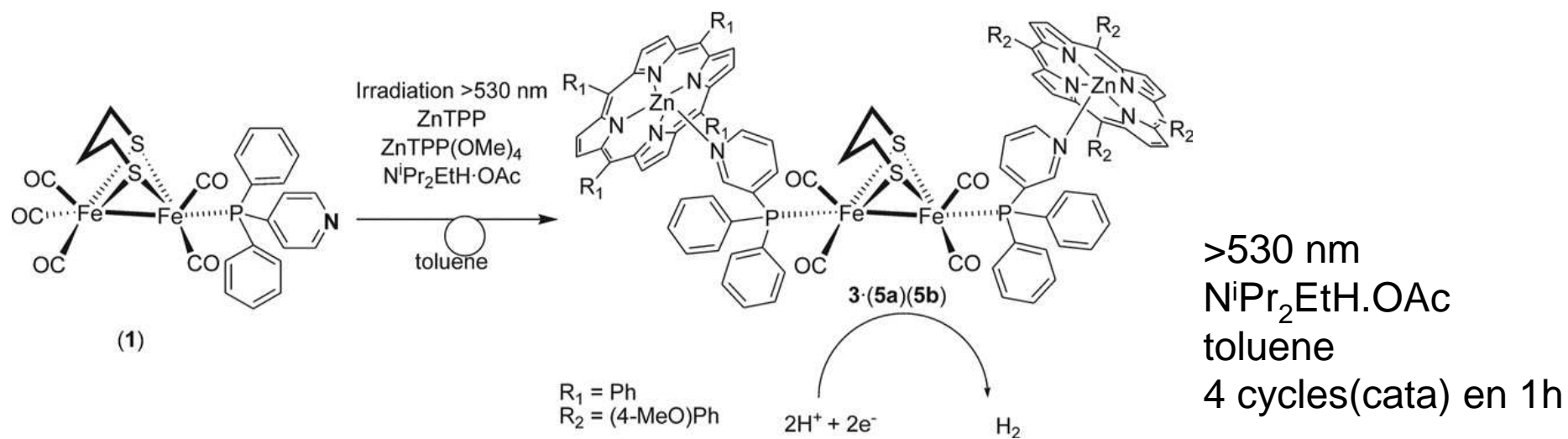
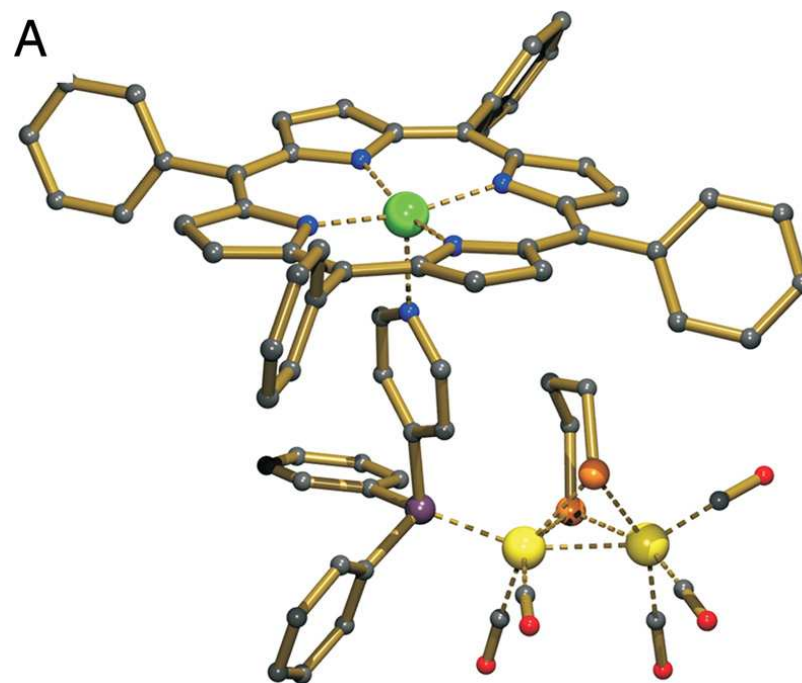
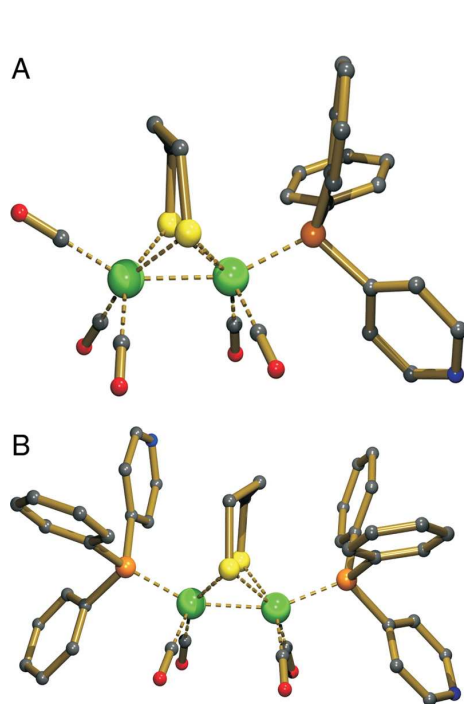
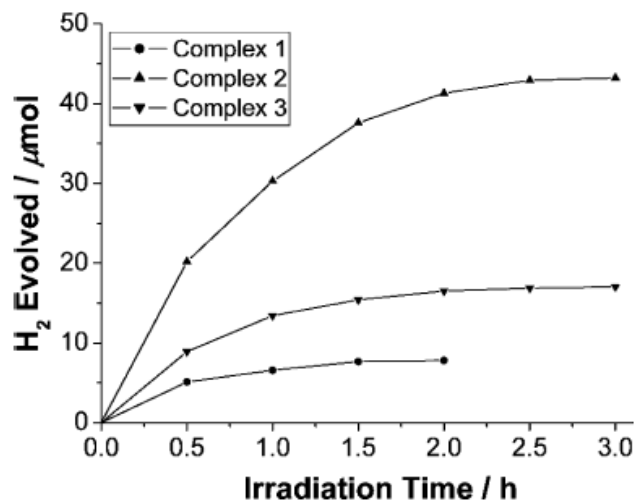
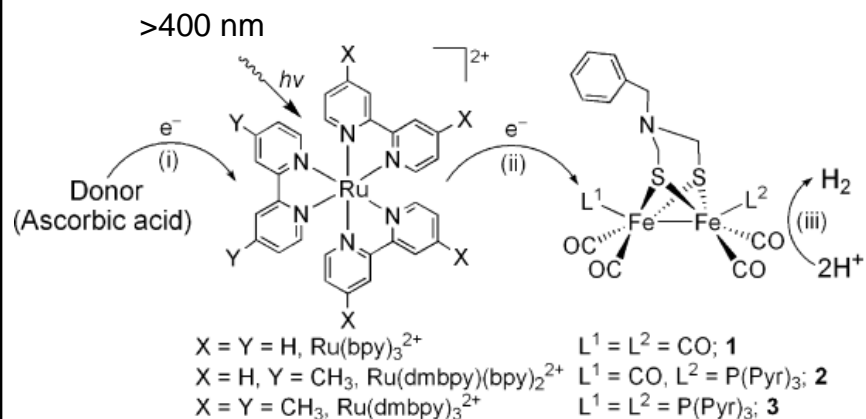


Figure 5. Photochemical H₂ evolution from an oxygen-free CH₂Cl₂ solution containing ZnTPP (5 × 10⁻⁵ M), ArSH (5 × 10⁻³ M), CF₃COOH (1 × 10⁻³ M), and 2.5 × 10⁻³ M of complex 1 (a) or complex 2 (b).



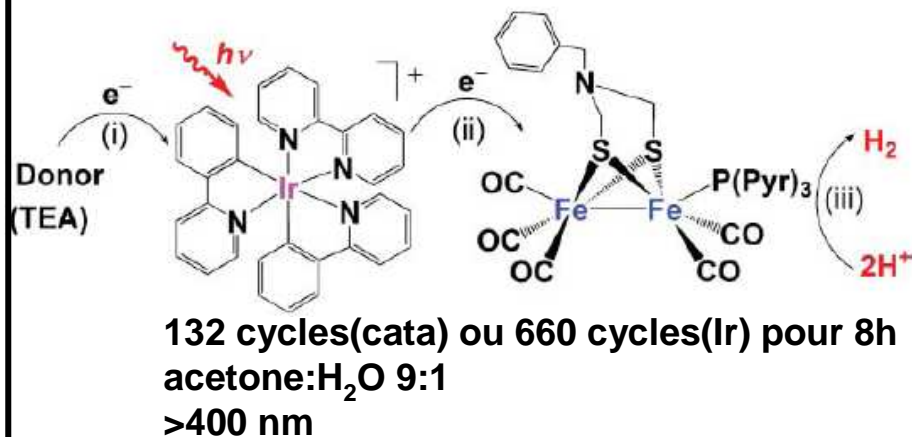
Autres systèmes

Inorg Chem 2008 47 2805

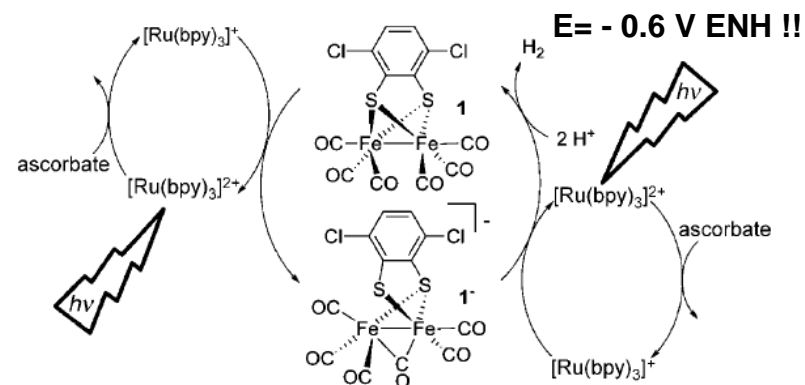


4 cycles(cata) ou 86 cycles(Ru) pour 3h
 $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O} 1:1$
 Acide ascorbique

Dalton trans 2010 39 1204



Chem. Eur. J. 2010 16 60

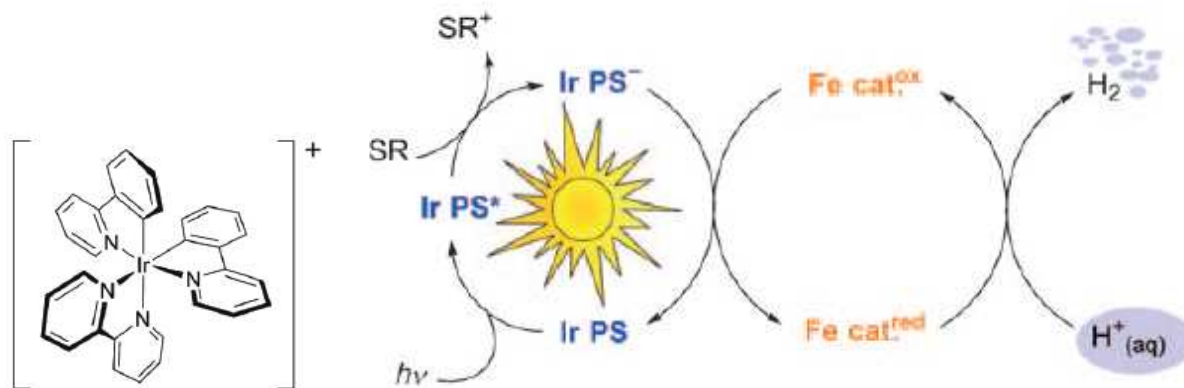


200 cycles(cata) pour 2,5h (2.7 H₂/cata/min)
 $\text{DMF}:\text{H}_2\text{O} 1:1$ pH 5,5
 >400 nm

Light-Driven Hydrogen Generation: Efficient Iron-Based Water Reduction Catalysts**

*Felix Gärtner, Basker Sundararaju, Annette-Enrica Surkus, Albert Boddien, Björn Loges, Henrik Junge, Pierre H. Dixneuf, and Matthias Beller**

Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 9962–9965



Fe₃(CO)₁₂

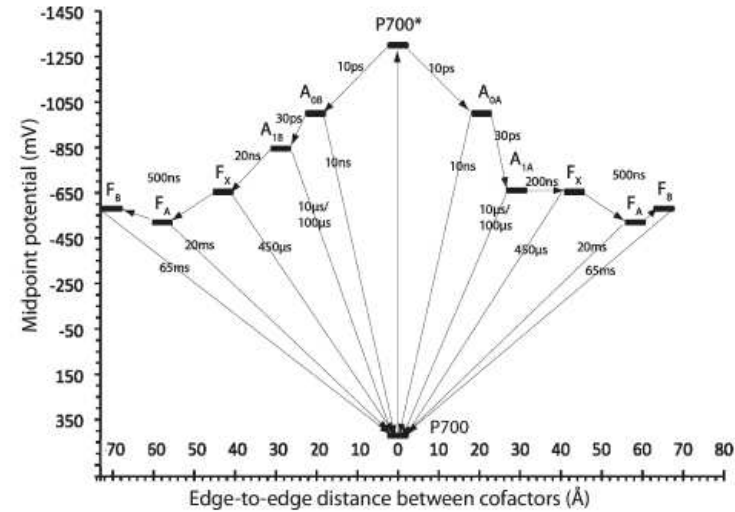
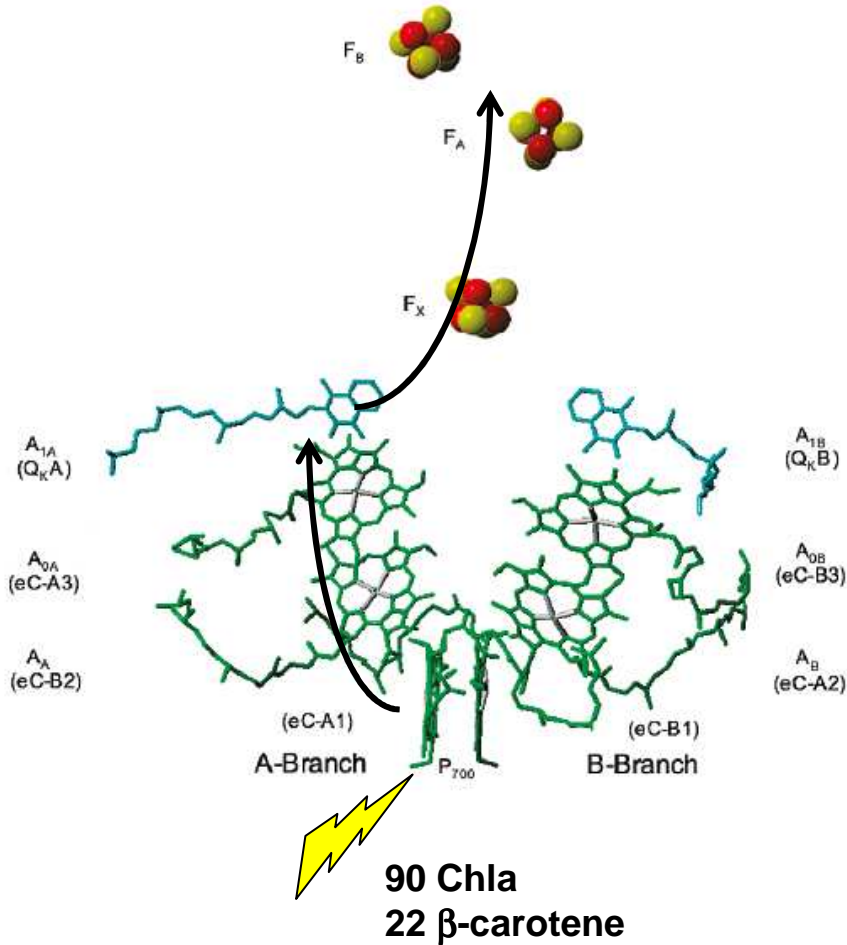
Ir(PS)

TEA

>420 nm

400 cycles(cata)/3h

Un photosensibilisateur biologique: PS1

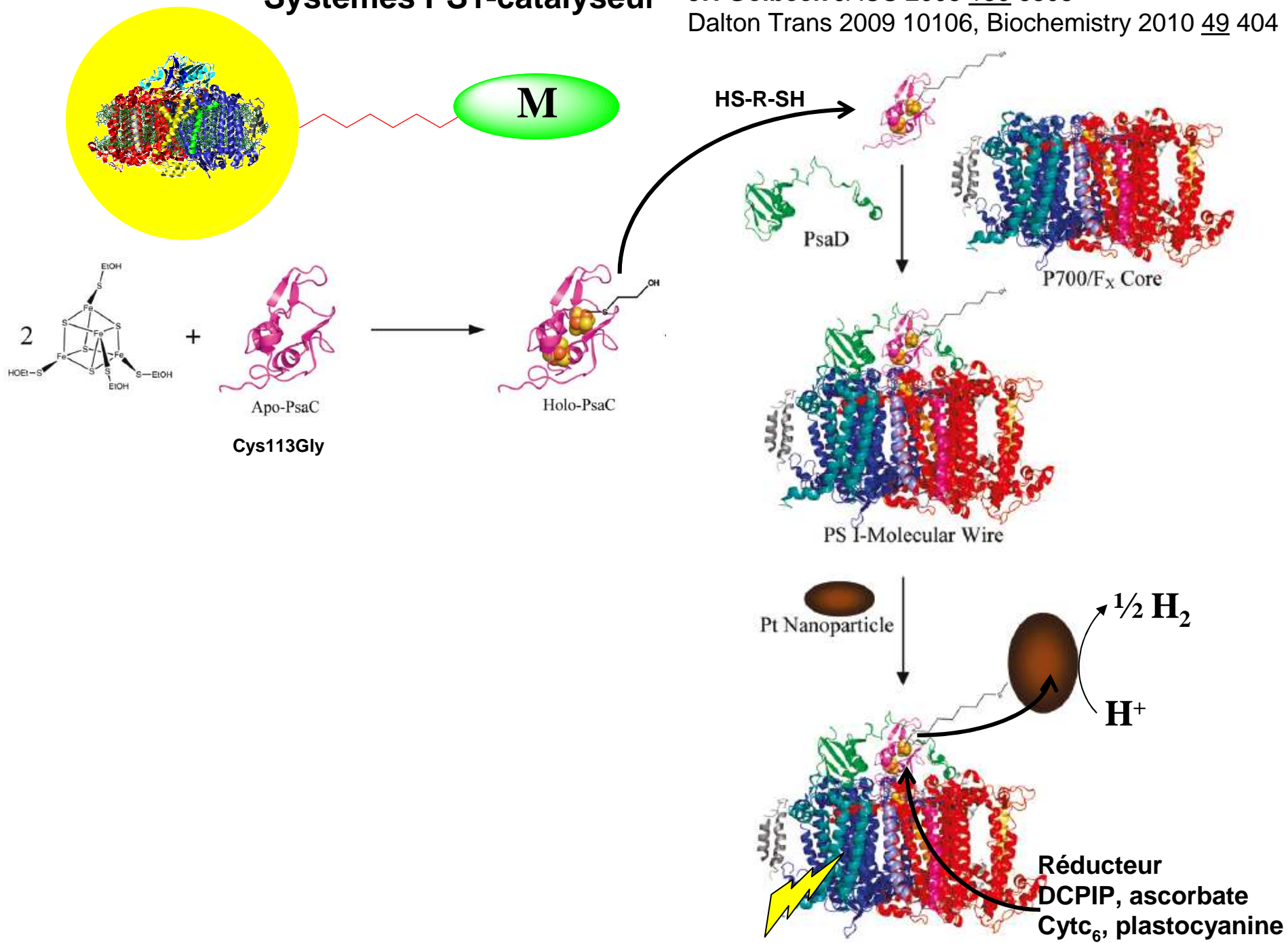


- ◆ PSI absorbe $\lambda < 700$ nm
(45% spectre solaire; 1000 e-/s)
- ◆ Rendement quantique= 1
- ◆ durée de vie $P_{700}^+/F_B^- \tau = 60$ ms
- ◆ Potentiel de F_B $E = -580$ mV
(inférieur de 166 mV à H^+/H_2)
- ◆ PSI est robuste

Systèmes PS1-catalyseur

JH Golbeck JACS 2008 130 6308

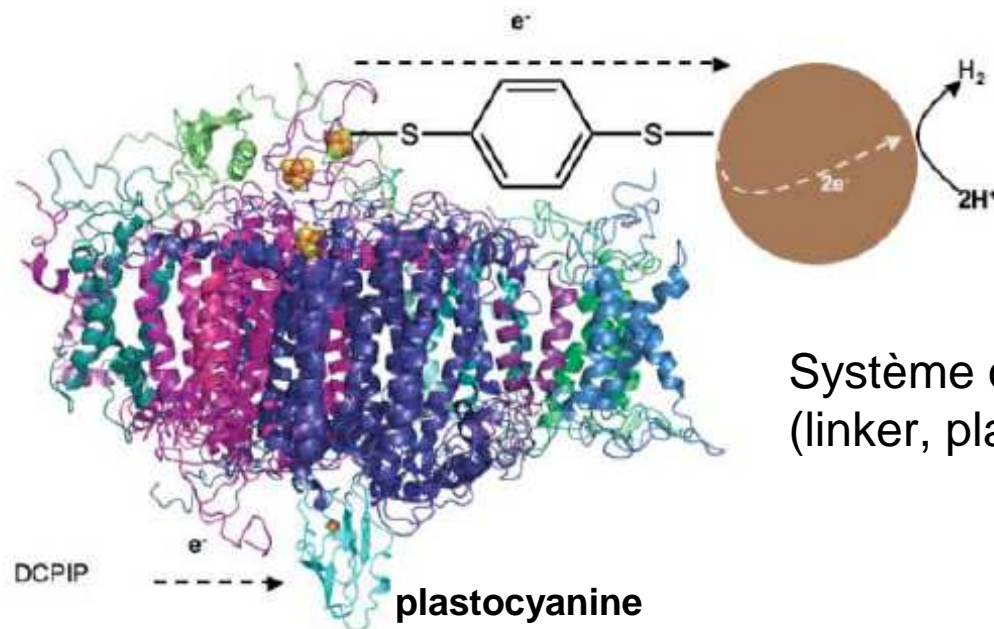
Dalton Trans 2009 10106, Biochemistry 2010 49 404



rate of H₂
production [$\mu\text{mol of H}_2$ (mg of Chl)⁻¹ h⁻¹]

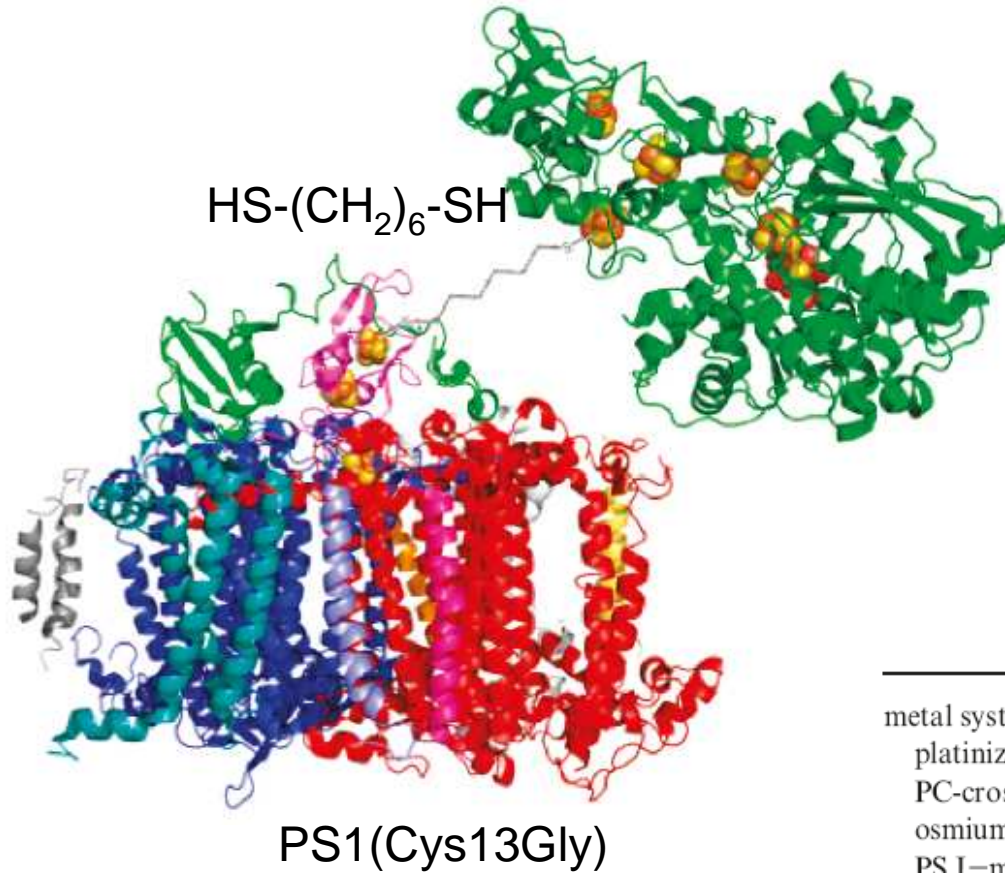
metal systems

platinized PS I ^a	0.025
PC-cross-linked platinized PS I	0.080
osmium-coated chloroplasts	0.113
PS I–molecular wire–Au nanoparticle ^a	3.4
PS I–molecular wire–Pt nanoparticle ^a	9.6
PS I–molecular wire–Pt nanoparticle with Cyt <i>c</i> ^a	49.3
PS I–molecular wire–Pt nanoparticle (optimized)	312



Systeme optimisé
(linker, plastocyanine)

Un système purement biologique: PS1 + H₂ase



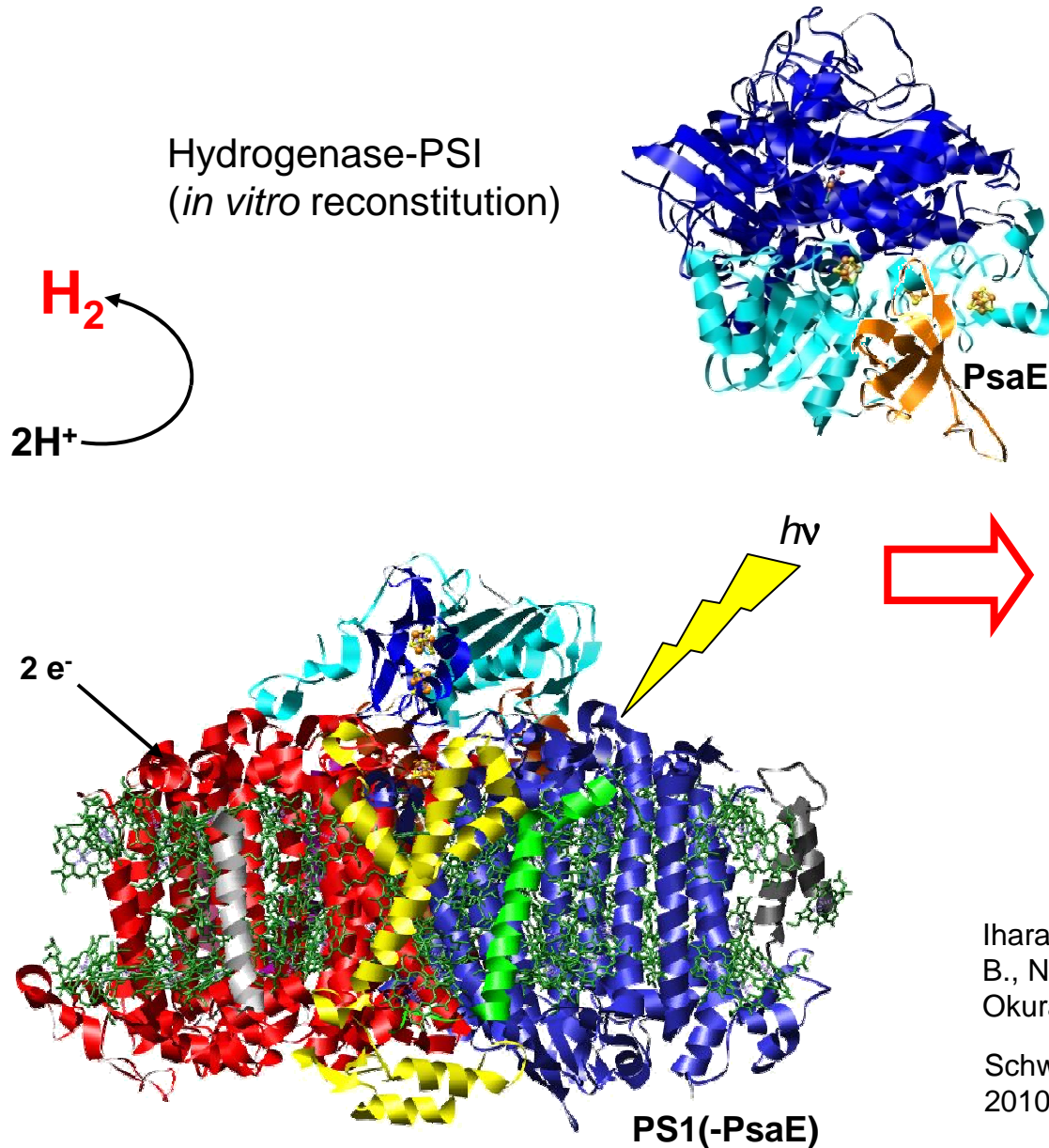
HydA(Cys97Gly) *C. acetobutylicum*
 Fe₂-H₂ase
 (80 molH₂/mol/s → 11)

rate of H₂
 production [μmol of
 H₂(mg of Chl)⁻¹ h⁻¹]

metal systems	
platinized PS I ^a	0.025
PC-cross-linked platinized PS I	0.080
osmium-coated chloroplasts	0.113
PS I-molecular wire-Au nanoparticle ^a	3.4
PS I-molecular wire-Pt nanoparticle ^a	9.6
PS I-molecular wire-Pt nanoparticle with Cyt <i>c</i> ^a	49.3
PS I-molecular wire-Pt nanoparticle (optimized)	312
proteinaceous systems	
PS I-H ₂ ase ^a	0.58
PS I-molecular wire-H ₂ ase ^a	3.9

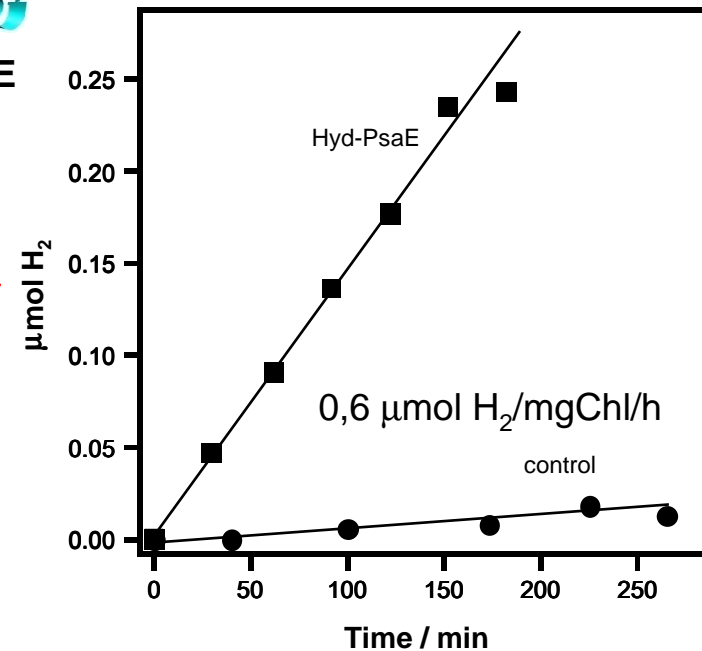
^aSoluble electron donors used.

Photoproduction de H₂ catalysée par une fusion MBH-PsaE Ni-Fe H₂ase *R. eutropha* (O₂-tolérant)



$D(F_B\text{-distal cluster}) = 14\text{-}25 \text{ \AA}$

H₂ production



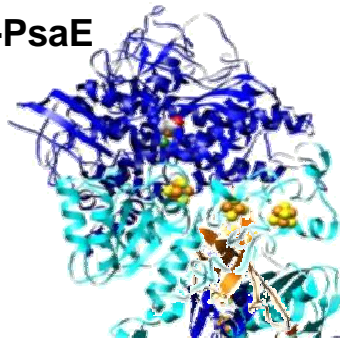
Ihara, M., Nishihara, H., Yoon, K.-S., Lenz, O., Friedrich, B., Nakamoto, H., Kojima, K., Honma, D., Kamachi, T., Okura, I. *Photochem. Photobiol.*, 2006, 82: 676-682.

Schwarze, A., M. J. Kopczak, M. Rögner, and O. Lenz. 2010. *Appl. Env. Microbiol.*: sous presse.

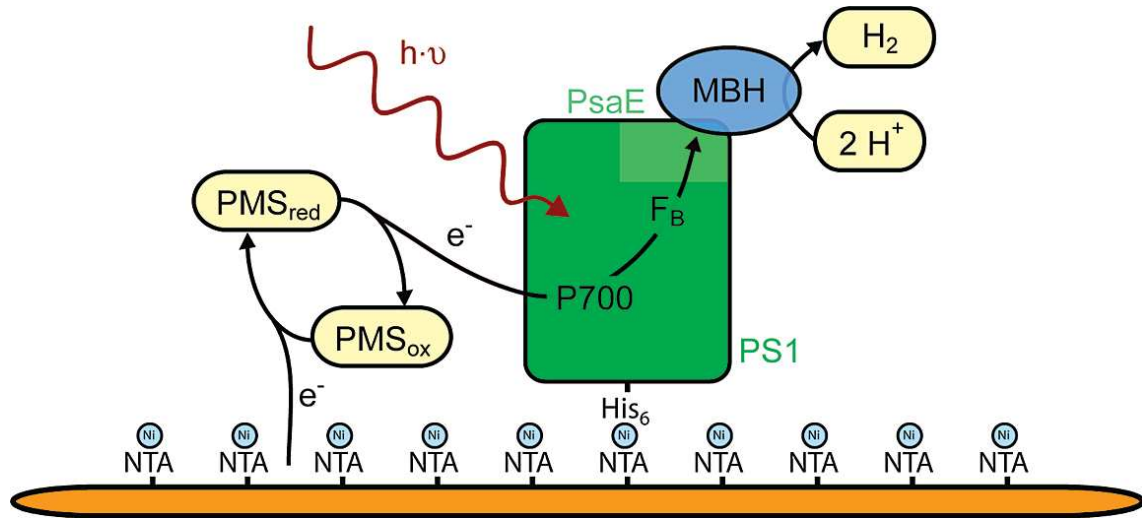
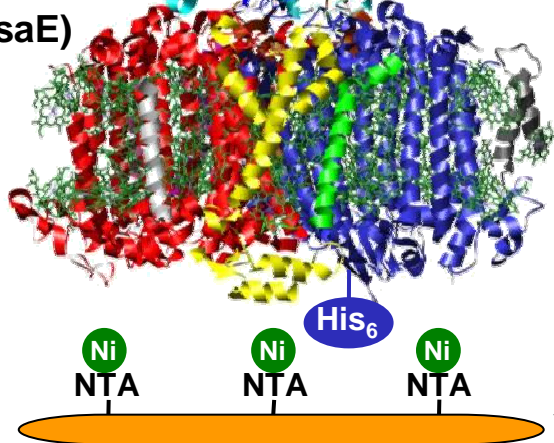
Vers une photocathode biologique.....

Hybride Hydrogénase-PSI (*in vitro* reconstitution)

MBH-PsaE



PS1(-PsaE)



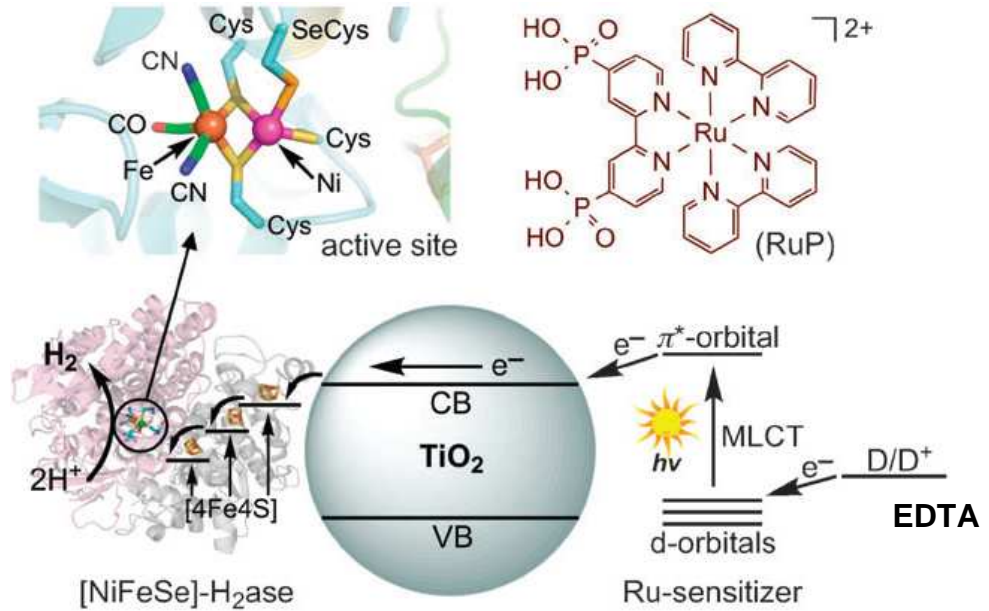
$4500 \pm 1125 \text{ mol H}_2 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
PSI_{ΔPsaE}-MBH_{PsaE} hybride

PMS= methylphenazonium methyl sulfate

Krassen, H., A. Schwarze, B. Friedrich, K. Ataka, O. Lenz, and J. Heberle. 2009. ACS Nano 3:4055-61

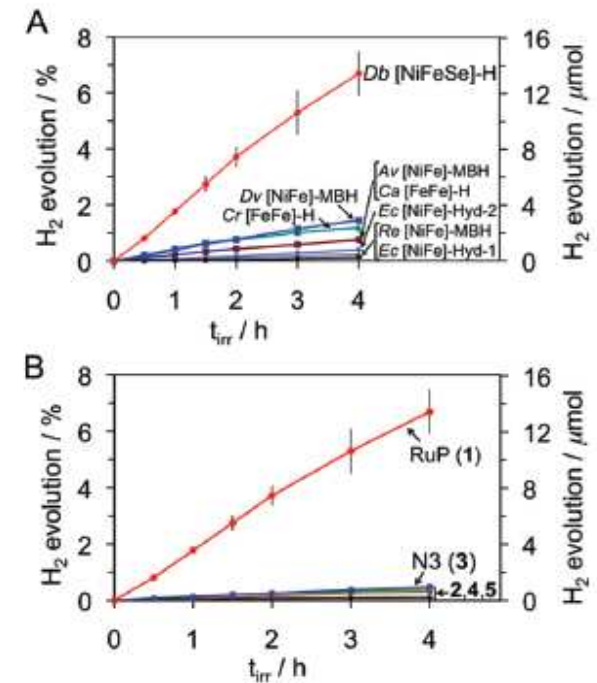
PMS e⁻
 -90 mV
 (ENH)

Une photocathode H₂ase/TiO₂/PS ?



Desulfomicrobium baculatum

- ★ forte activité de production H₂
- ★ stable (O₂)
- ★ fixation sur TiO₂/ITO (électrode)-électroactif



H₂O (pH 7), TEOA
 λ > 420nm
 Suspension TiO₂-PS-H₂ase



TOF_i = 50 s⁻¹ (cobaloxime: 0.06 s⁻¹; Pt: 0.04 s⁻¹)
Stabilité (10000 cycles/H₂ase; 100/Ru)

F. Armstrong JACS 2009 131 18457

La première photocathode !

C.J. Pickett *Angew. Chem.* 2010 49 1-5

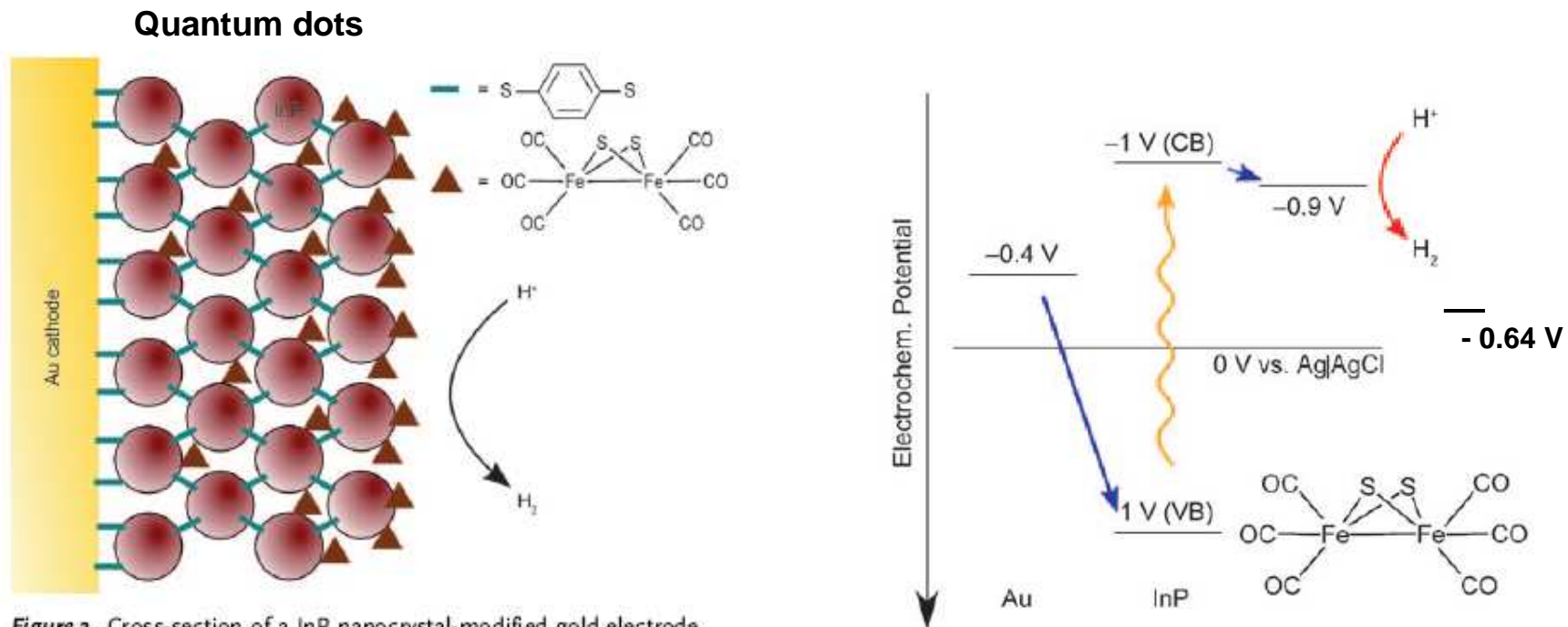


Figure 2. Cross-section of a InP nanocrystal-modified gold electrode with adsorbed/intercalated [Fe₂S₂(CO)₆] subsite analogue.

 InP=phosphure d'indium

pH 7

395 nm

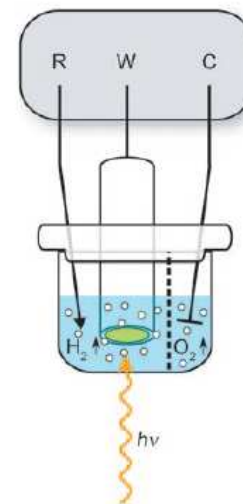
-400 mV

(Ag/AgCl)



110 nA/0.4 cm²

2.6 mC → 16 nmol H₂ → 60%





COLLÈGE
DE FRANCE
—1530—

Nouveaux développements vers la photoréduction de l'eau en hydrogène

Marc Fontecave

*Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, Université Joseph Fourier, CNRS, CEA/DSV/iRTSV
CEA-Grenoble 17 rue des martyrs 38054 Grenoble cedex 9, France
mfontecave@cea.fr; Phone: (0033)438789103 ; Fax: (0033)438789124*

Collège de France, 11 Place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05