



Hydrogène et Catalyse : des micro-algues aux nanomatériaux

Vincent Artero

Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, Grenoble
CNRS/ Université Joseph Fourier/CEA



Le Défi Energétique



Consommation actuelle : 13 TW

Estimation en 2050 : 30 TW

(1 TeraWatt = mille milliards de Watts)

**Il nous faut donc trouver de nouvelles ressources
à hauteur de 20 TW d'ici 2050!**

**...dans le même temps, l'exploitation des
gisements de pétrole est en baisse**

**Les analyses convergent vers l'utilisation d'un
« mix énergétique »**

chiffres au niveau mondial

Le pétrole et ses dérivés



Le pétrole est actuellement la seule ressource énergétique applicable au transports

C'est un carburant :

- facile à transporter, à stocker
- à haute capacité énergétique volumique et massique
- liquide donc facile à distribuer



L'Hydrogène



Fonctionnement d'une pile à combustible

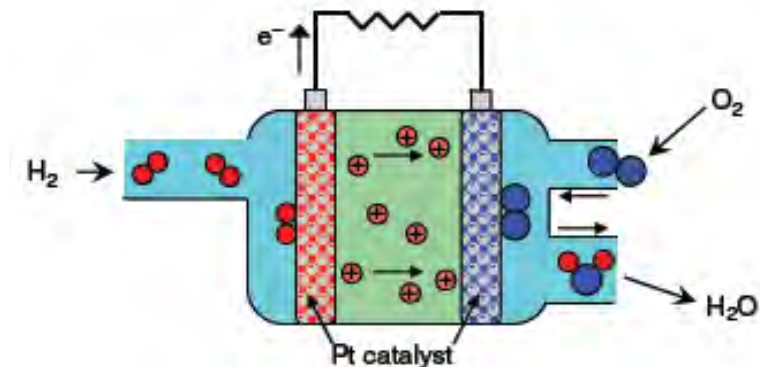


L'hydrogène (H₂) se combine avec l'oxygène de l'air dans une pile à combustible pour produire de l'électricité

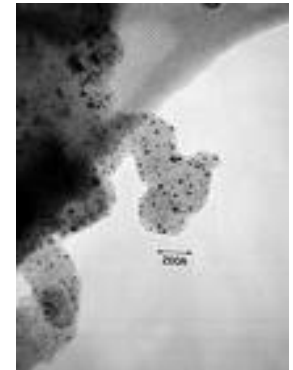
- Principe:



- Fonctionnement:

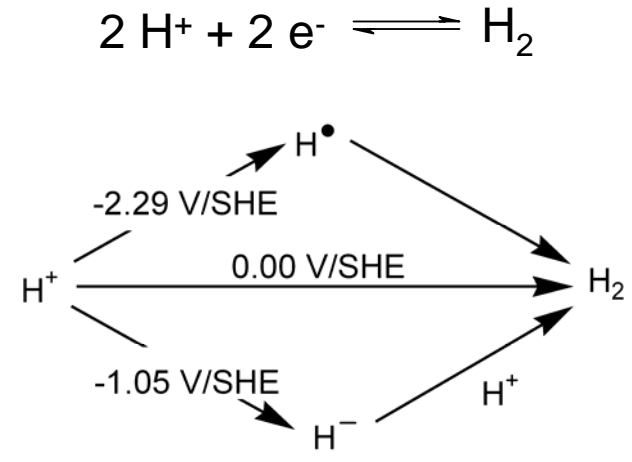
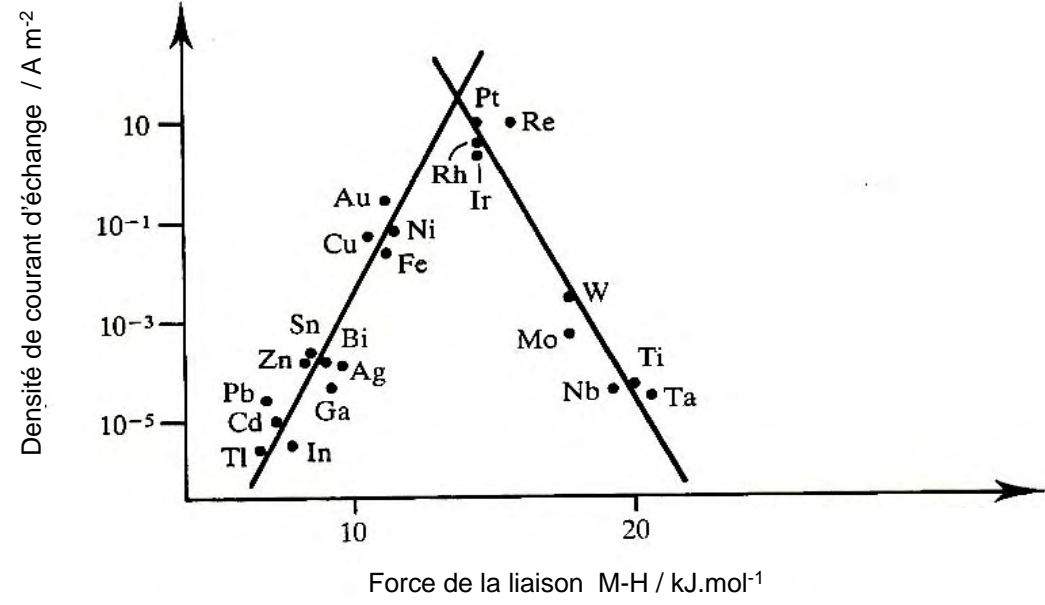


Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)

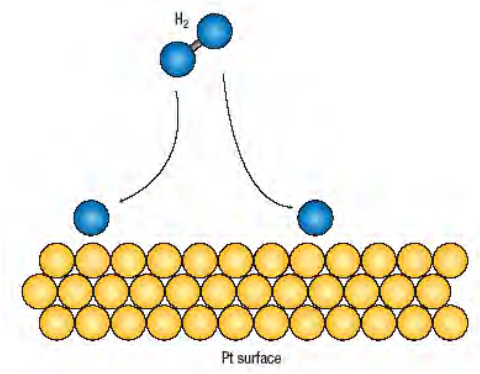
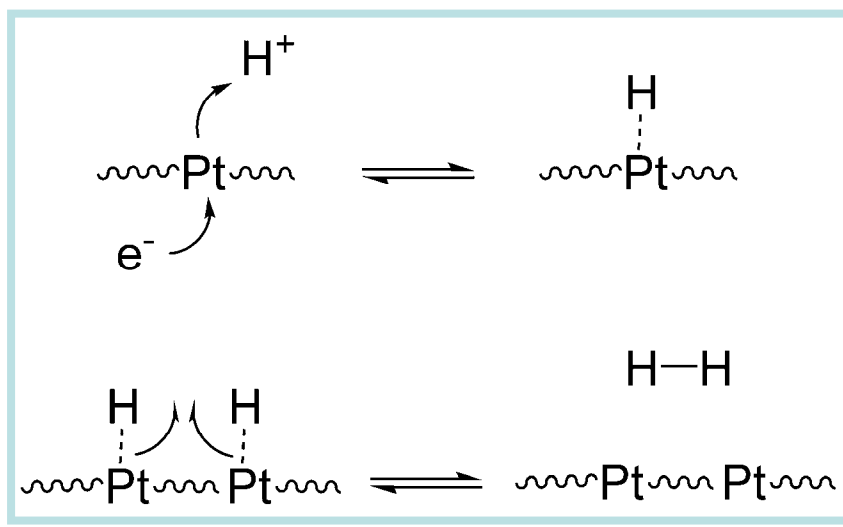


Catalyseurs à base de Platine

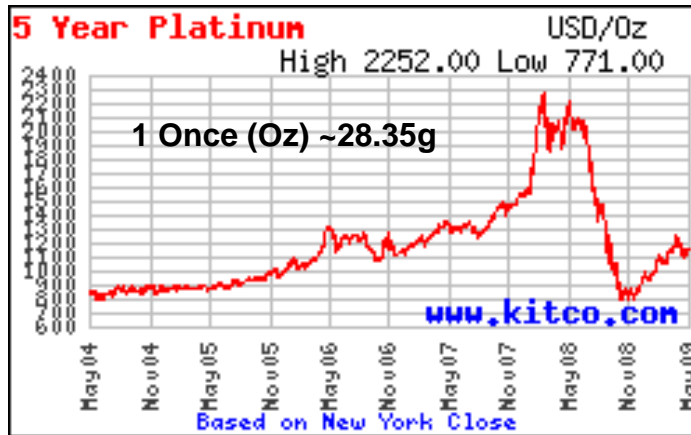
Pourquoi le platine ?



Liaison M-H



Un métal rare et cher



	Prix €/Kg Mai 2009
Pt	26894
Au	21674
Ni	9
Co	27
Fe	0.1

Des ressources limitées en platine :

500 millions de véhicules (moyenne 75 kW)
0.4 g Pt/kW (objectifs 2010); recyclage 50%

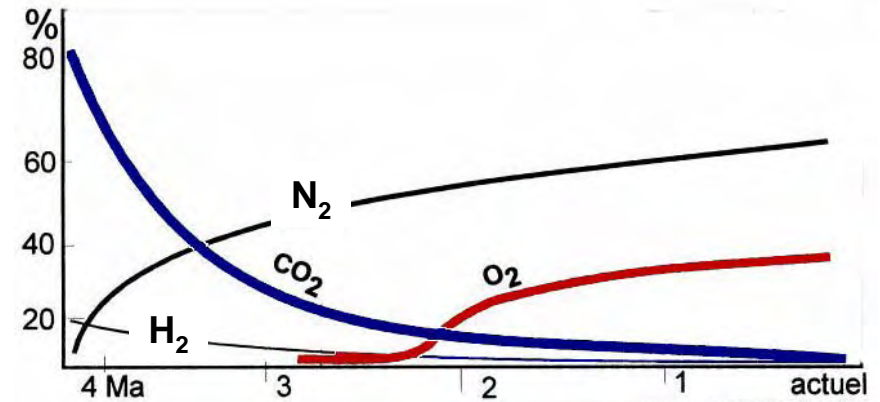
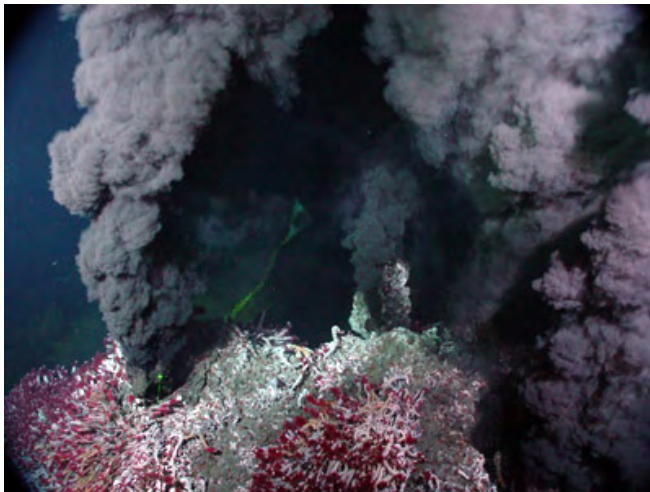
Gordon et al. PNAS 2006

➔ **Épuisement des stocks de platine en 15 ans**

Just-auto.com 14/09/2007 : Daihatsu removes platinum from fuel cells

«AFC [...] allows inexpensive metals such as cobalt and nickel to be used as electrode catalyst

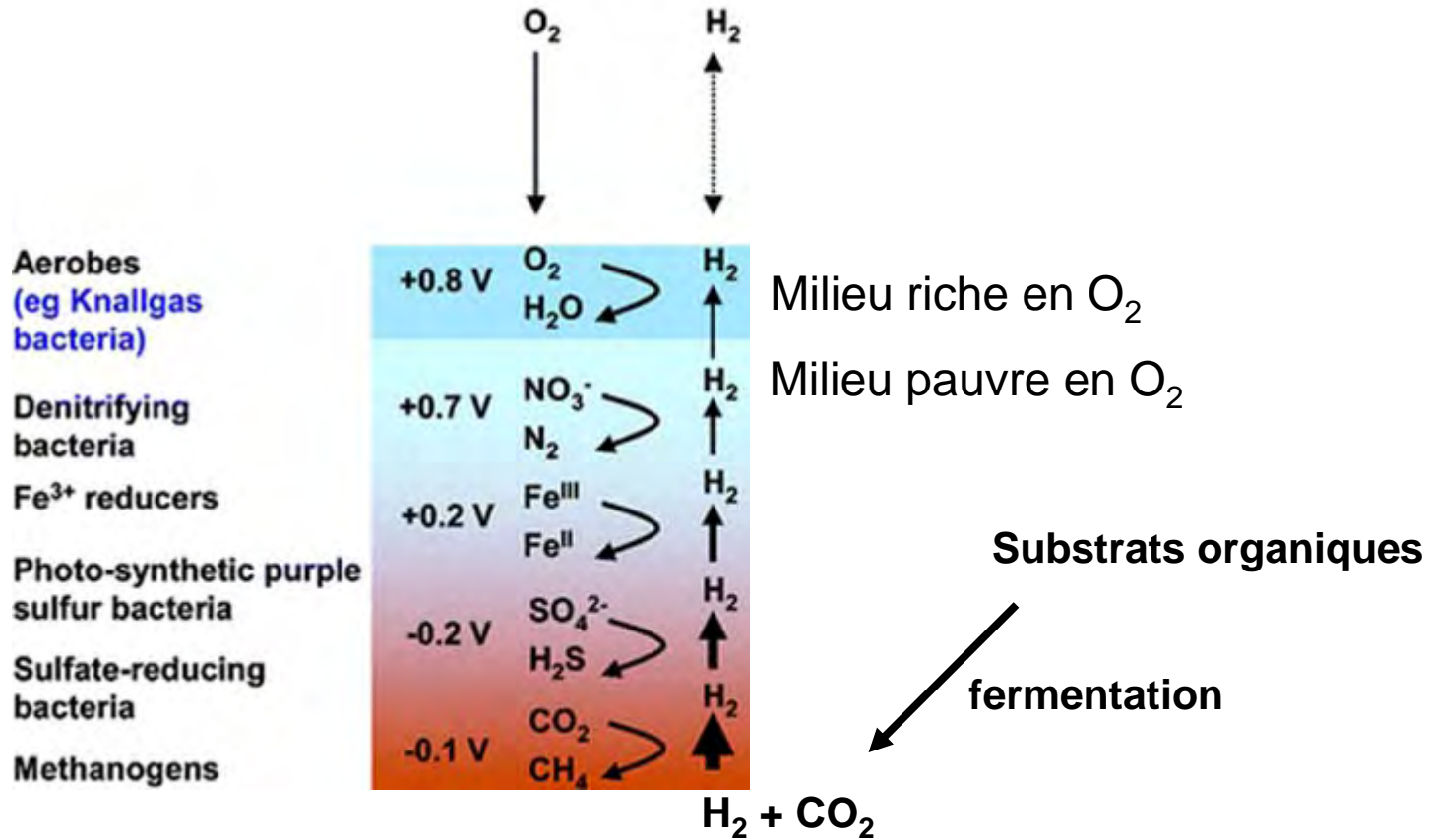
Des bactéries issues du fond des âges...



Desulfovibrio desulfuricans

... savent utiliser l'hydrogène comme source d'énergie

Aujourd'hui encore, dans certains lacs très profonds...

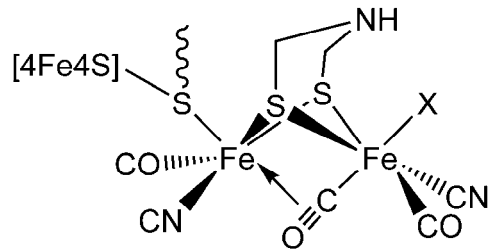
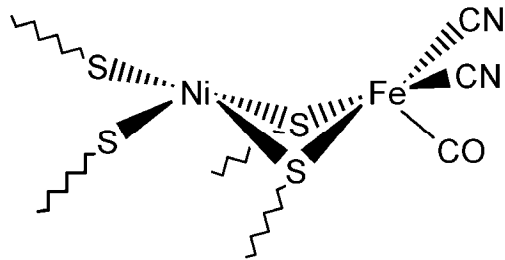
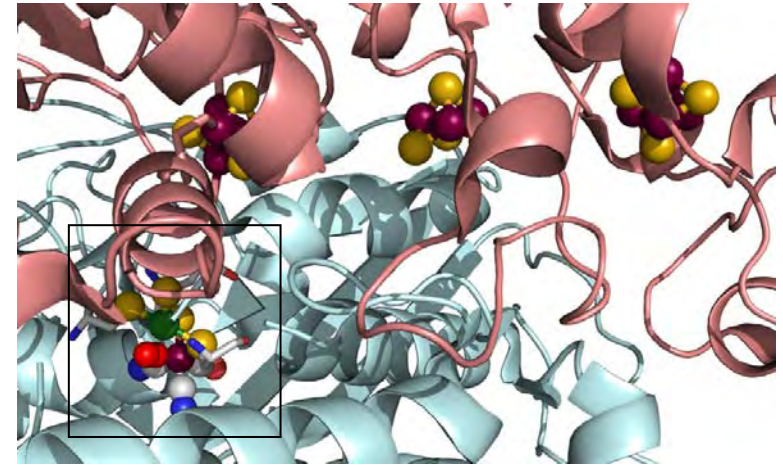
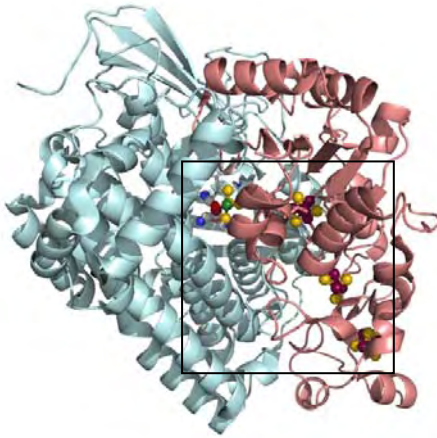
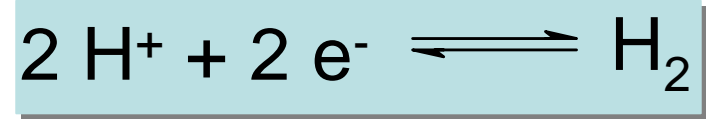


... ou dans notre estomac

Helicobacter pylori

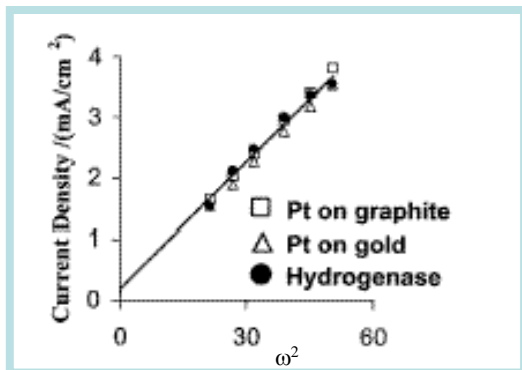


Les Hydrogenases



X = OH₂, H⁻, H₂

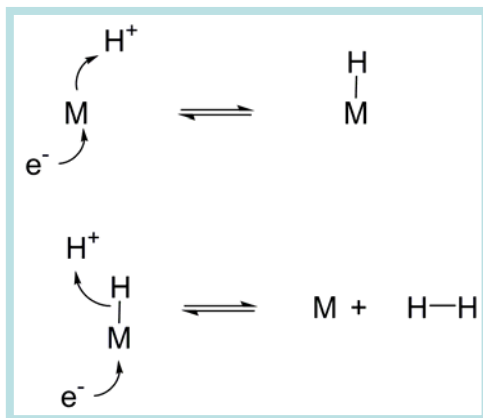
Fontecilla-Camps et coll, Nature 1995 ; Structure 1999



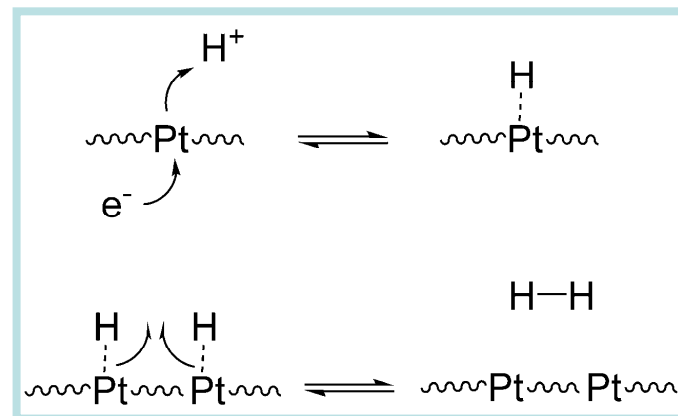
Armstrong et coll *Chem. Commun.* 2002.

L'hydrogénase NiFe d'*Allochroaetium vinosum* adsorbée sur graphite présente une activité catalytique comparable aux nanoparticules de platine.

$$E_{\text{isos}} = -400 \text{ mV/ENH} \\ (30^\circ\text{C}; \text{pH } 7; 0,1 \text{ bar } \text{H}_2)$$

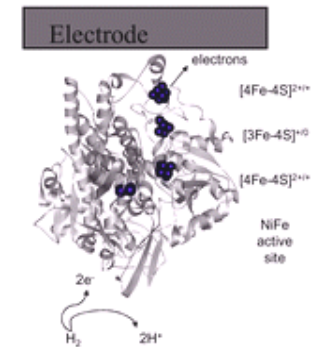
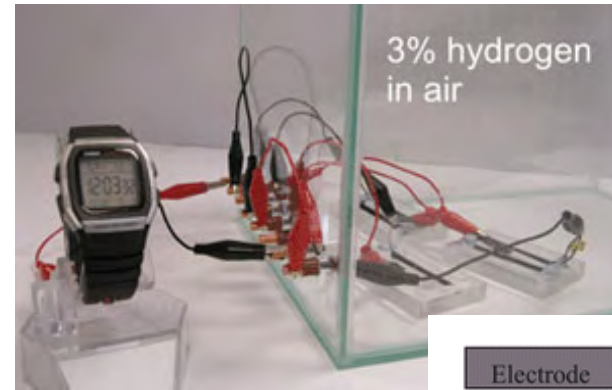
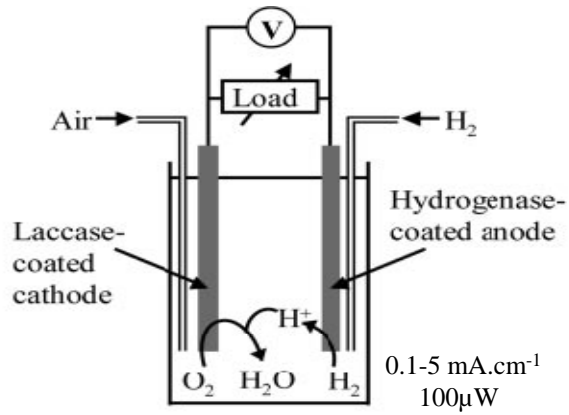


Mécanisme hétérolytique



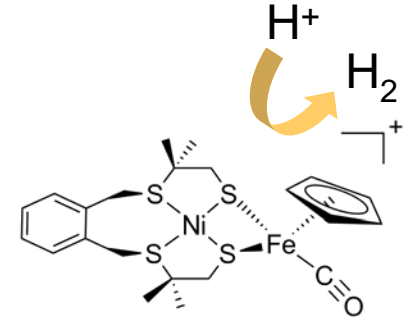
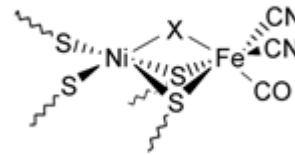
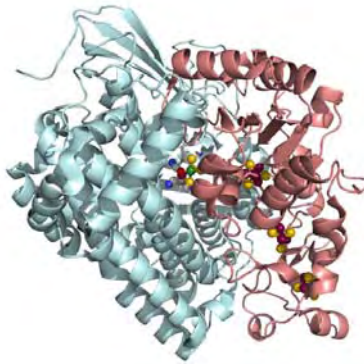
Mécanisme homolytique

Utiliser les Hydrogénases directement ?



F. Armstrong and coll. *PNAS*, 2005

L'approche bio-inspirée

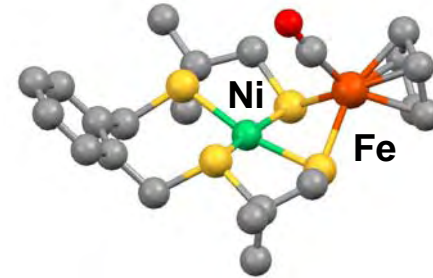
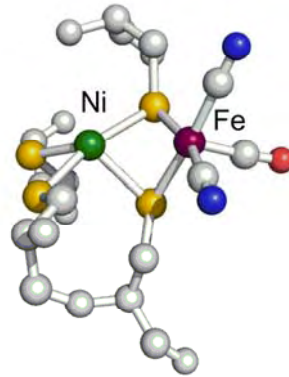


Manganese 2 8 13 2 46° 25 +2+3+4 54.938049 0.000031%	Iron 2 8 14 2 538° 26 +2+3 55.845	Cobalt 2 8 15 2 1495° 27 +2+3 58.933200 7.3×10 ⁻⁹ %	Nickel 2 8 16 2 1455° 28 +2+3 58.6934 0.000101%	Copper 2 8 18 1 1084.62° 29 +1+2 63.546 1.70×10 ⁻⁶ %	Zinc 2 8 18 2 419.53° 30 +2 65.39 4.11×10 ⁻⁶ %	Gallium 2 8 18 3 29.76° 31 +3 69.723 1.23×10 ⁻⁷ %	Germanium 2 8 18 4 938.25° 32 +2+4 72.61 3.9×10 ⁻⁷ %	Arsenic 2 8 18 5 817° 33 +3+5-3 74.92160 2.1×10 ⁻⁸ %
Technetium 2 8 18 13 2 2157° 43 +4+6+7 [98]	Ruthenium 2 8 15 1 2334° 44 +3 101.07 6.1×10 ⁻⁹ %	Rhodium 2 8 16 1 10 45 +3 102.90550 1.12×10 ⁻⁹ %	Palladium 2 8 18 1 1554.9° 46 +2+4 106.42 4.5×10 ⁻⁹ %	Silver 2 8 18 1 961.78° 47 +1 107.8682 1.58×10 ⁻⁹ %	Cadmium 2 8 18 2 321.07° 48 +2 112.411 5.3×10 ⁻⁹ %	Indium 2 8 18 3 156.60° 49 +3 114.818 6.0×10 ⁻¹⁰ %	Tin 2 8 18 4 231.93° 50 +2+4 118.710 1.25×10 ⁻⁸ %	Antimony 2 8 18 5 630.63° 51 +3+5-3 121.760 1.01×10 ⁻⁹ %
Rhenium 2 8 32 13 2 3186° 75 +4+6+7 186.207 1.69×10 ⁻¹⁰ %	Osmium 2 8 32 14 2 3033° 76 +3+4 190.23 2.20×10 ⁻⁹ %	Iridium 2 8 32 15 2 2446° 77 +3+4 192.227 2.16×10 ⁻⁹ %	Platinum 2 8 32 16 2 1768.4° 78 +2+4 195.078 4.4×10 ⁻⁹ %	Gold 2 8 32 18 2 1064.18° 79 +1+3 196.96655 6.1×10 ⁻¹⁰ %	Mercury 2 8 32 18 2 -38.83° 80 +1+2 200.59 1.11×10 ⁻⁹ %	Thallium 2 8 32 18 3 304° 81 +1+3 204.3833 6.0×10 ⁻¹⁰ %	Lead 2 8 32 18 4 327.46° 82 +2+4 207.2 1.03×10 ⁻⁸ %	Bismuth 2 8 32 18 5 271.40° 83 +3+5 208.98038 4.7×10 ⁻¹⁰ %

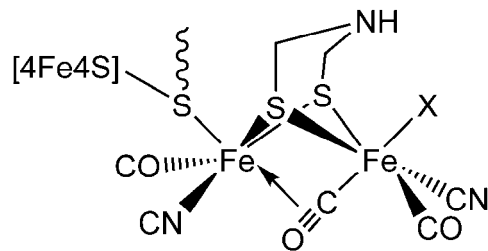
Des modèles structuraux mais aussi fonctionnels

Performances
Mécanisme

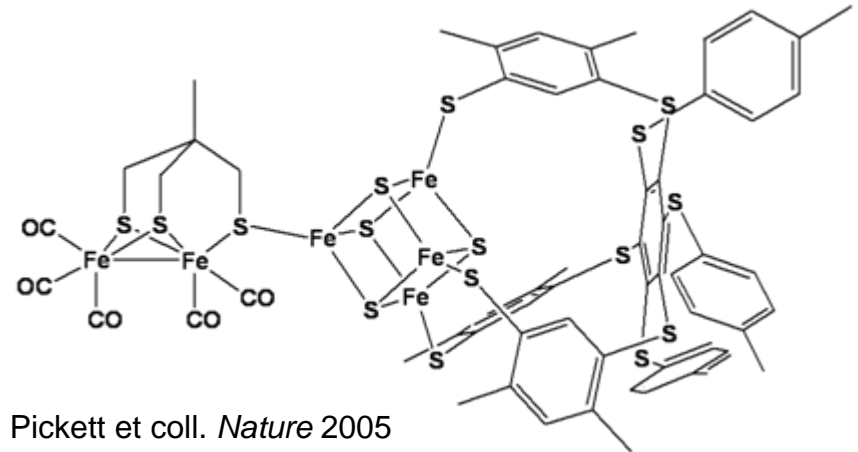
Modèles structuraux et fonctionnels



Artero, Fontecave et coll. *Inorg. Chem* 2006
Eur. J. Inorg. Chem 2007
Dalton Trans 2008
J. Organomet. Chem. 2009
Chem. Eur. J. 2009

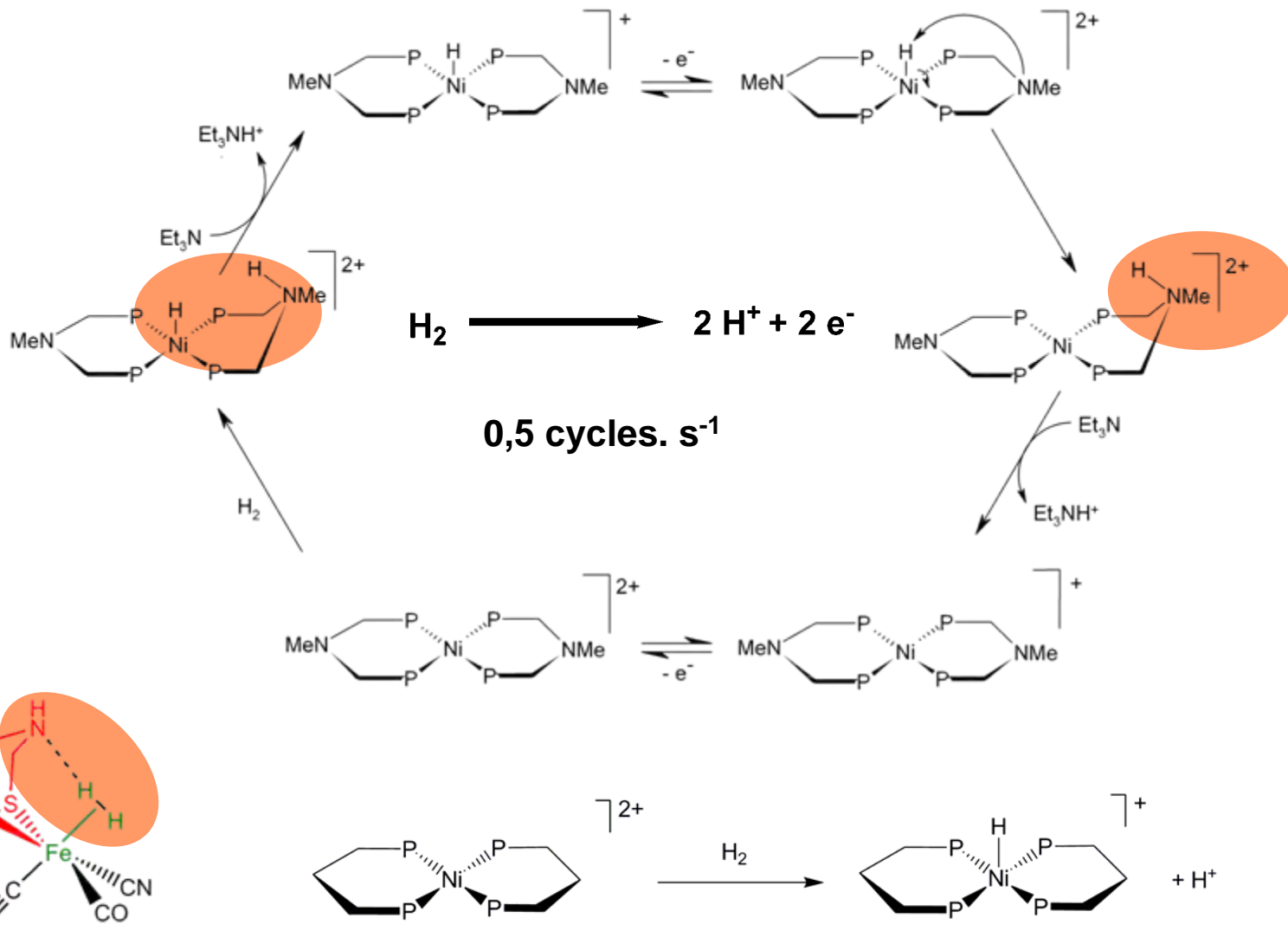


X = OH₂, H⁺, H₂

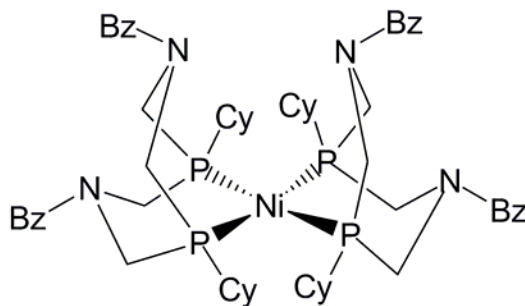


Pickett et coll. *Nature* 2005
Chem.Rev. 2009

Rôle d'un site basique en seconde sphère de coordination

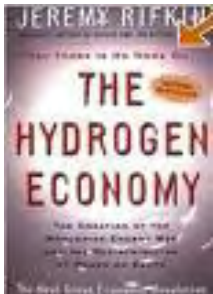
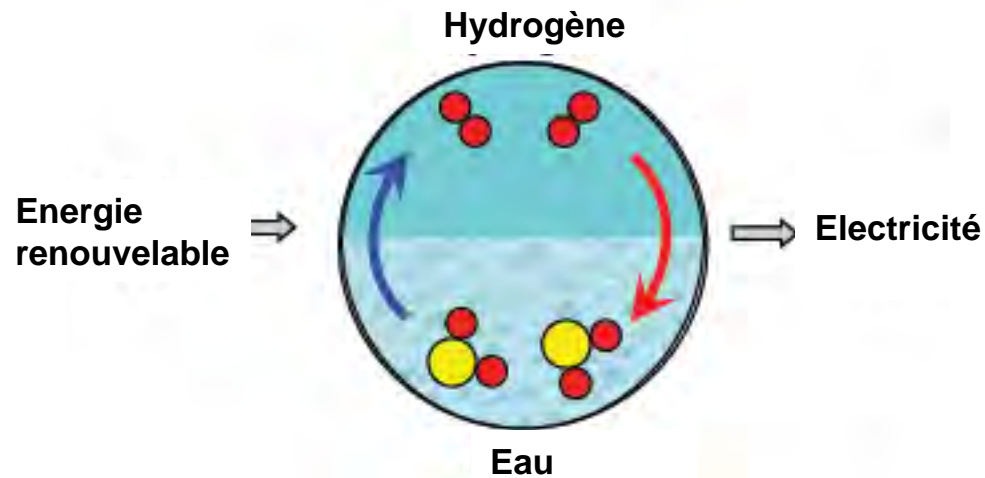


Les modifications de ligands autorisent un contrôle fin de la réactivité



10 cycles. s⁻¹

L'Hydrogène, un vecteur énergétique ...



... et surtout un moyen de stocker les énergies renouvelables

Production actuelle d'hydrogène

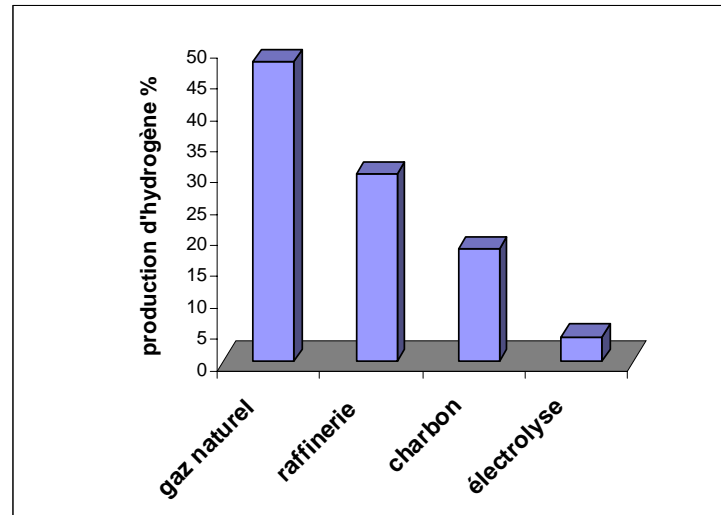


Filières classiques de production d'hydrogène, qui sont déjà bien utilisées dans l'industrie (engrais, chimie, raffinage):

- reformage à la vapeur du gaz naturel 15,3 \$/GJ
- gazéification du charbon 16,8 \$/GJ
- gazéification de la biomasse 19,5 \$/GJ
- électrolyse de l'eau (52 kWh/kg d'H₂) 29,4 \$/GJ

Pour comparaison, un litre d'essence sortie raffinerie vaut environ 18 \$/GJ (70 \$/GJ à la vente pour cause de TIPP)

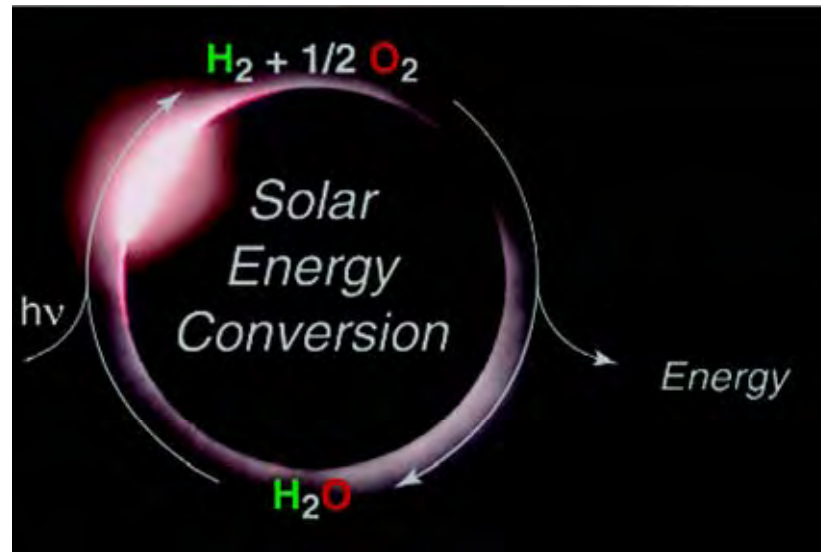
Sources : IFP, TOTAL, CEA, AFH₂



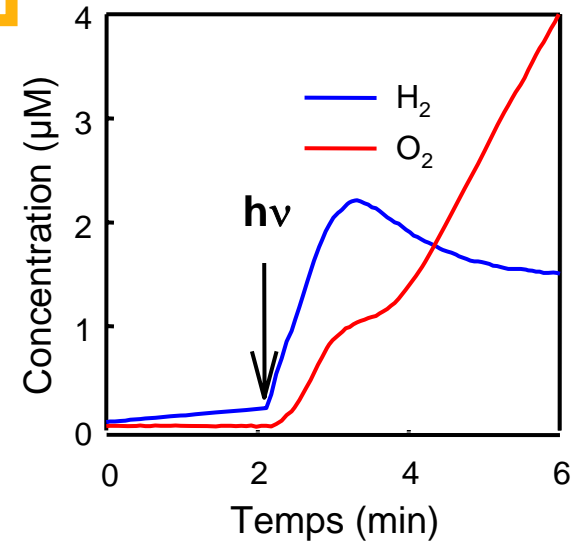
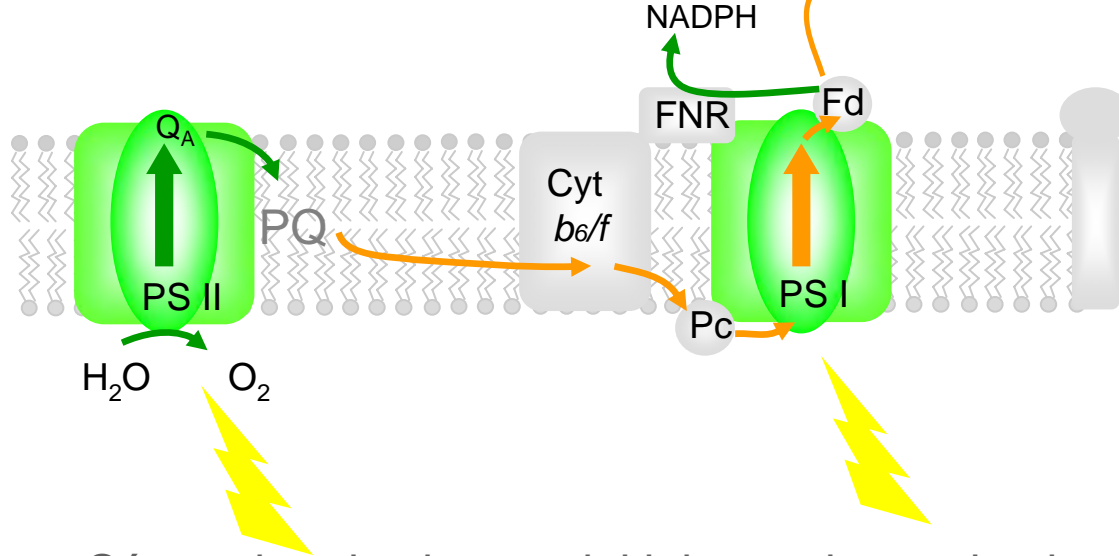
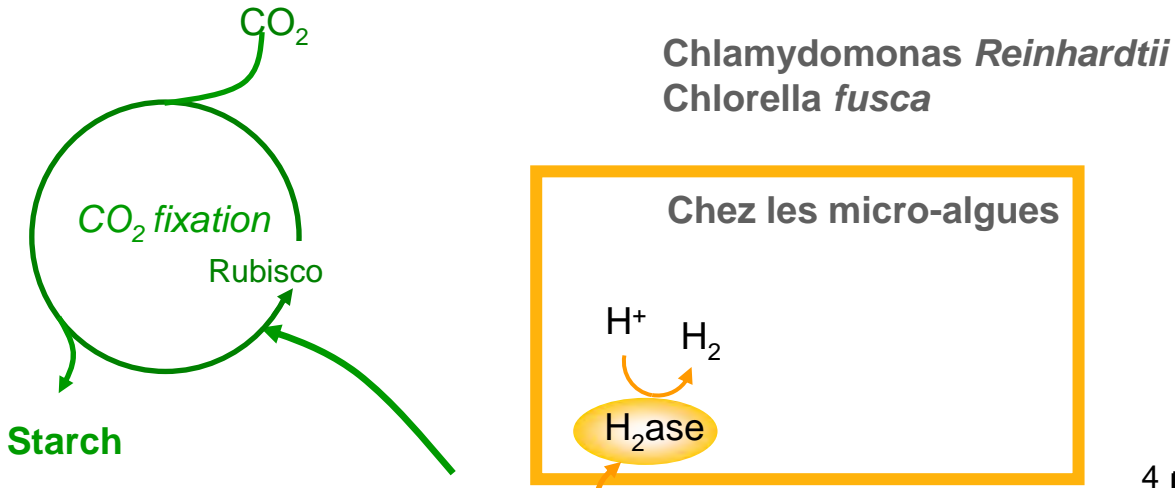
Conversion de l'énergie solaire



Le soleil envoie sur terre en une heure à peu près autant d'énergie que l'humanité en consomme en un an (Nocera, *PNAS* 2001).



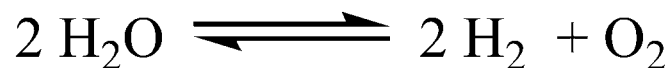
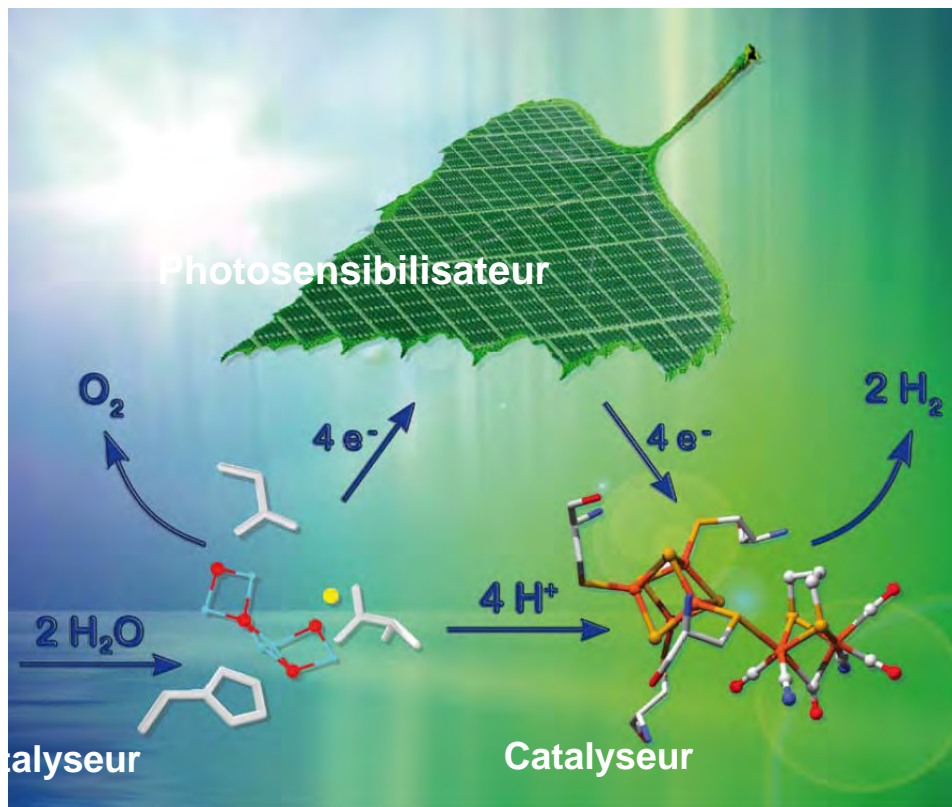
La Photosynthèse



Séparation de charges initiale au niveau de photosensibilisateurs (chlorophylles)
Séparation de charge spatiale via une cascade de transferts électroniques
Catalyseurs multiélectroniques efficaces

La photosynthèse artificielle et la photolyse de l'eau

cea



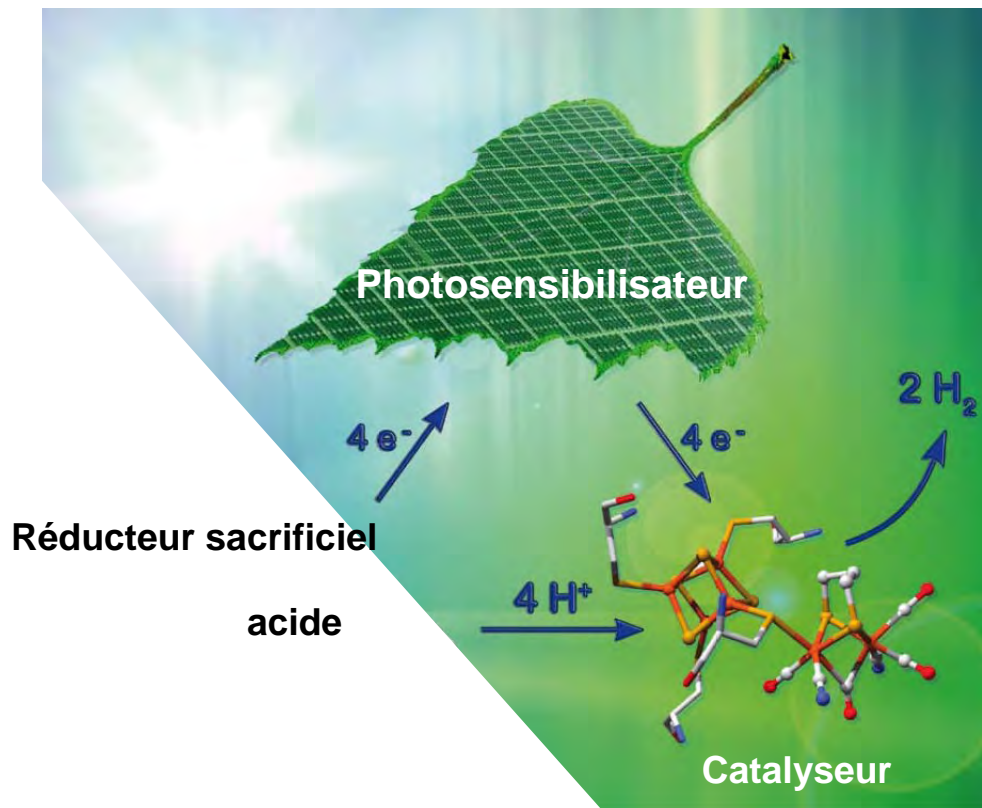
$$\Delta_r G^\circ = 476 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$4 \text{ photons} \times 1.23 \text{ eV}$$

4 transferts électroniques

La photosynthèse artificielle et la photolyse de l'eau

cea



$$\Delta_r G^\circ = 476 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$4 \text{ photons} \times 1.23 \text{ eV}$$

4 transferts électroniques



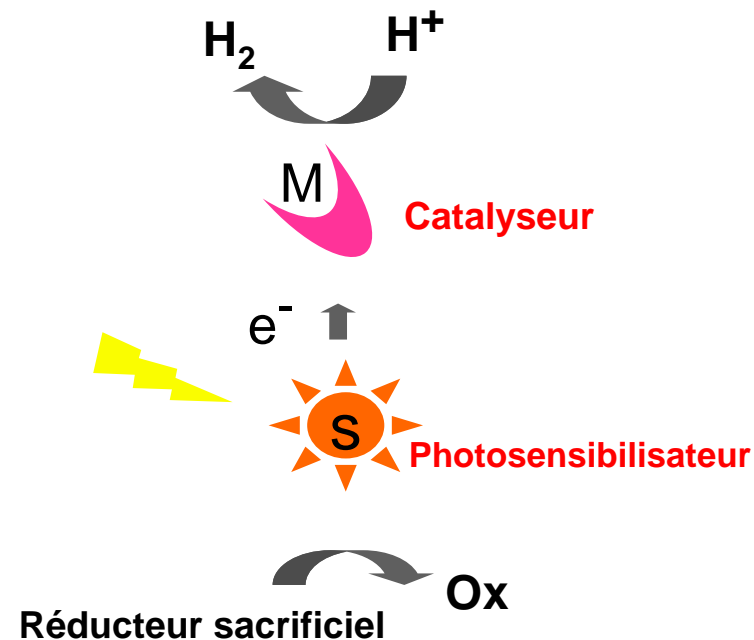
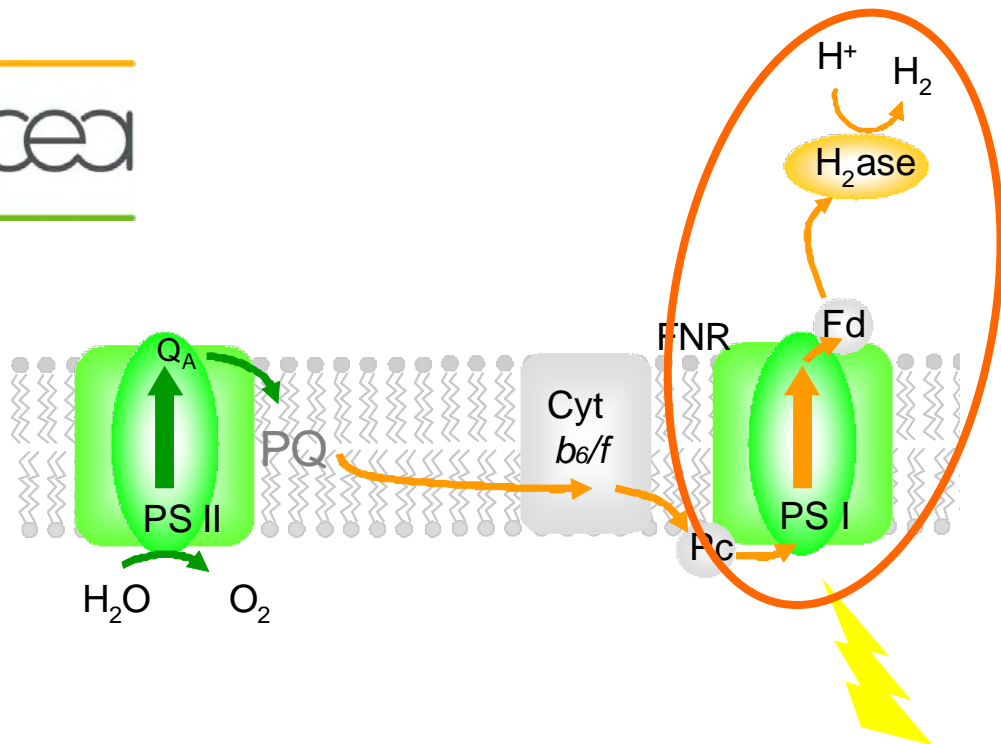
$$\Delta_r G^\circ = 140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ photon} \times 1.45 \text{ eV}$$

2 transferts électroniques

La photosynthèse artificielle et la photolyse de l'eau

cea



$$\Delta_r G^\circ = 476 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$4 \text{ photons} \times 1.23 \text{ eV}$$

4 transferts électroniques

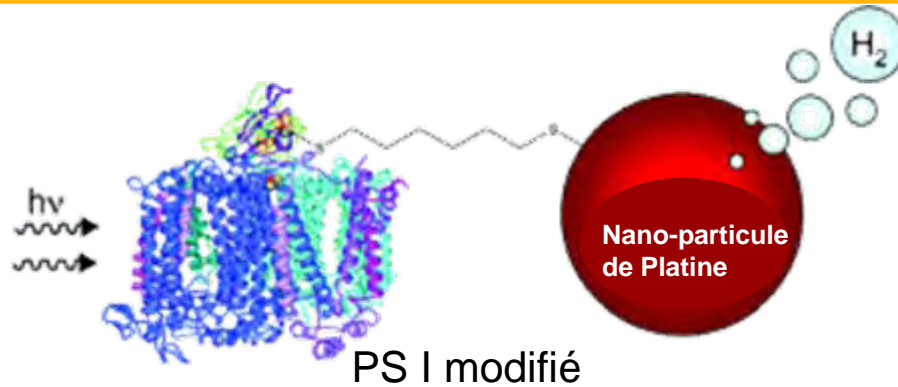


$$\Delta_r G^\circ = 140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

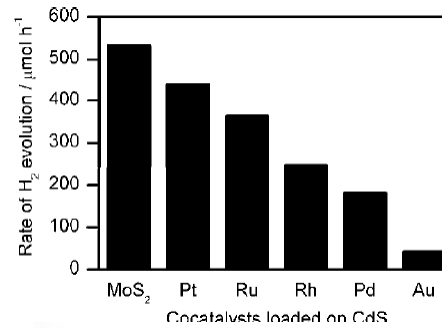
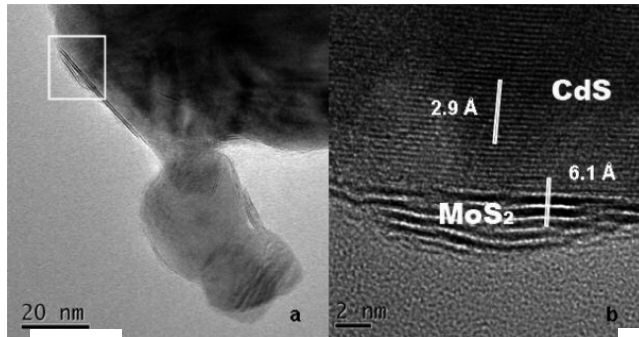
$$1 \text{ photon} \times 1.45 \text{ eV}$$

2 transferts électroniques

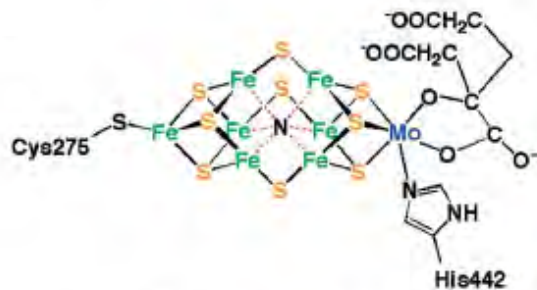
Coupler photosensibilisateurs et catalyseurs



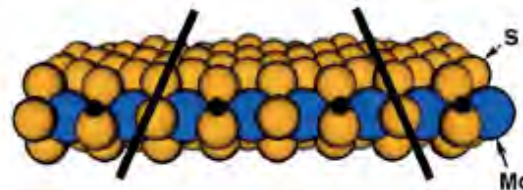
Golbeck et coll. *J. Am. Chem.Soc.* 2008



Li et coll. *J. Am. Chem.Soc.* 2008



Site actif de l'enzyme nitrogénase



Structure de MoS₂

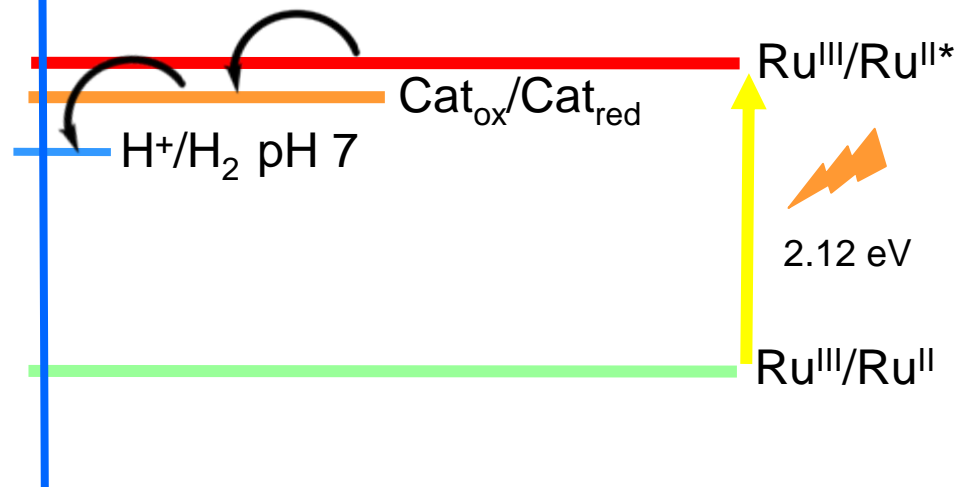
Lubitz et coll. *J. Am. Chem. Soc.* 2003

Ajuster photosensibilisateur et catalyseur

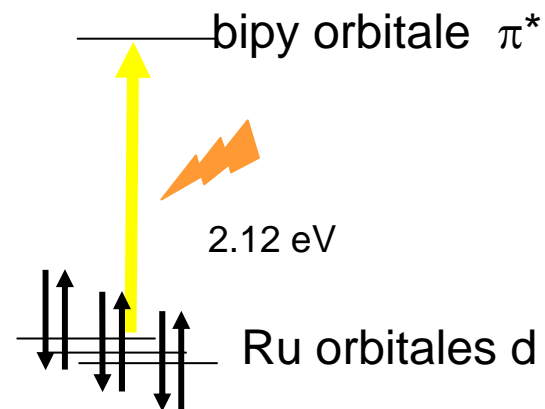
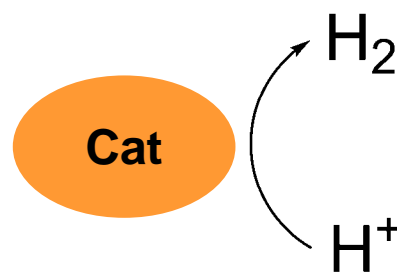
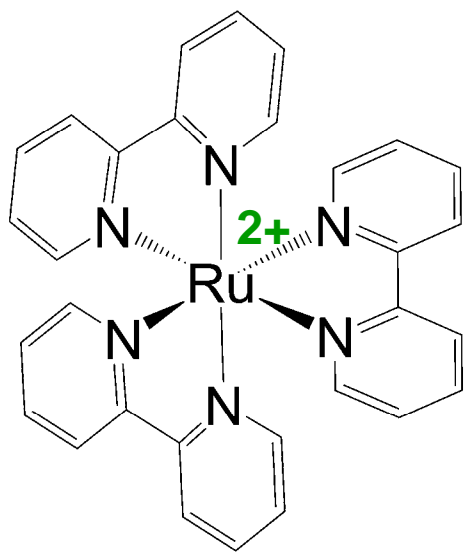


$E^\circ (\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}*}) = -0.86 \text{ V vs ENH}$

$-E^\circ \text{ ENH}$



$E^\circ (\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) = 1.26 \text{ V vs ENH}$



Les cobaloximes : de bons catalyseurs de dégagement d'hydrogène



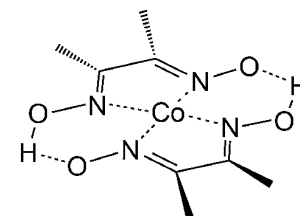
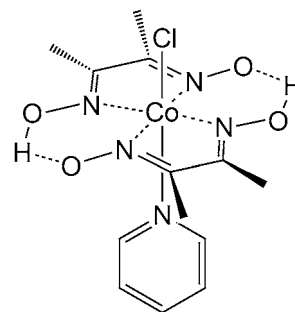
Modèles de vitamine B₁₂

Réduction facile à l'état Co^I

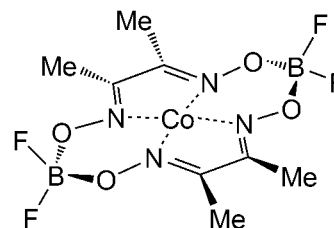
$$-0.2 \text{ V} < E^\circ (\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) < -1 \text{ V}$$

Possibilité de moduler ce potentiel par des modifications structurales

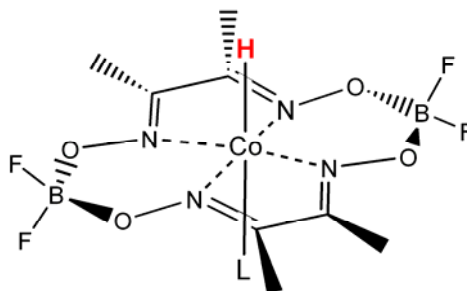
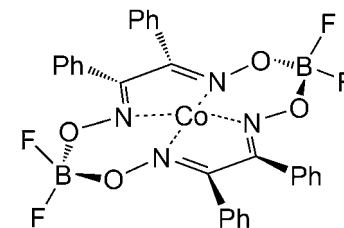
Espèce Co^I très nucléophile



[Co(dmgh)₂(H₂O)₂]

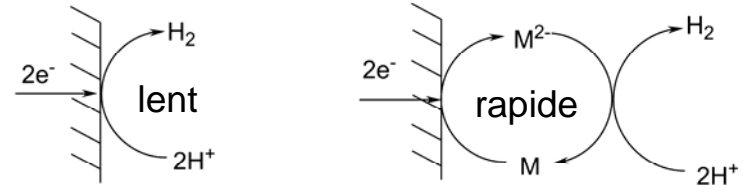
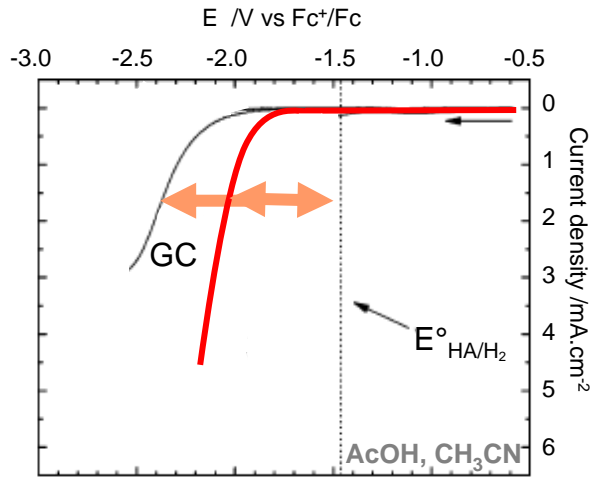


[Co(dmghBF₂)₂(H₂O)₂]

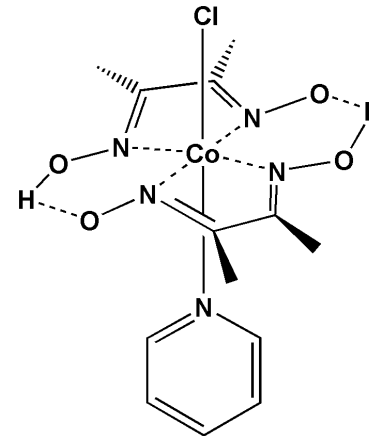
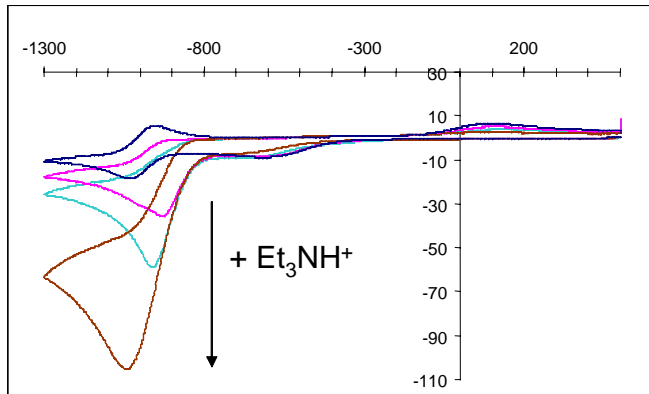


Artero, Fontecave, *Coord. Chem. Rev.* **2005**
Razavet, Artero, Fontecave, *Inorg. Chem.* **2005**
Baffert, Artero, Fontecave, *Inorg. Chem.* **2007**

Dégagement d'hydrogène et surtension



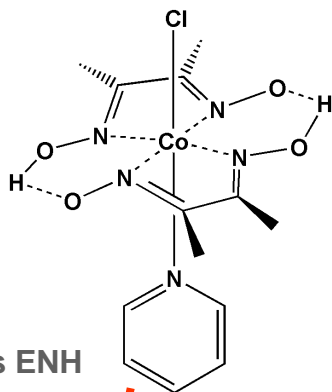
Evans et coll., *Inorg. Chem.* 2006



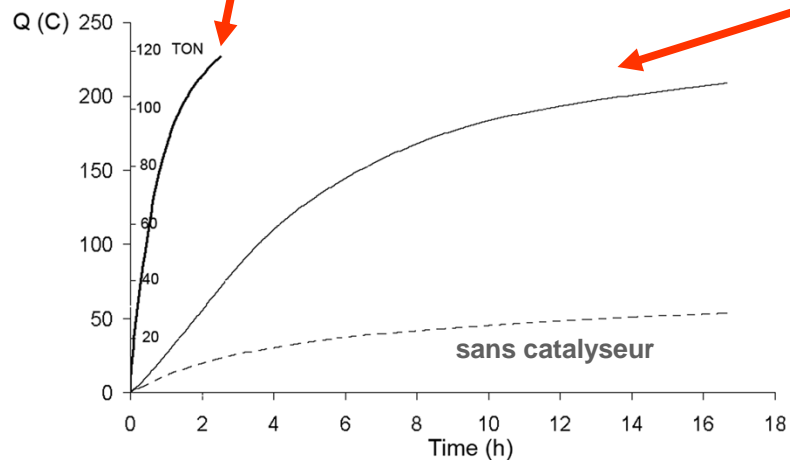
© CNRS photothèque/Emmanuel Perrin

$E_{\text{her}} : - 0.3 - - 0.8 \text{ V vs ENH}$

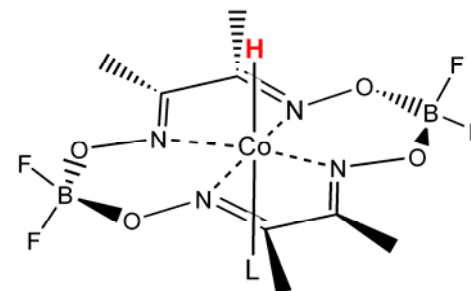
Les cobaloximes : de bons catalyseurs de dégagement d'hydrogène



$E(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) : -1.0 \text{ V vs ENH}$



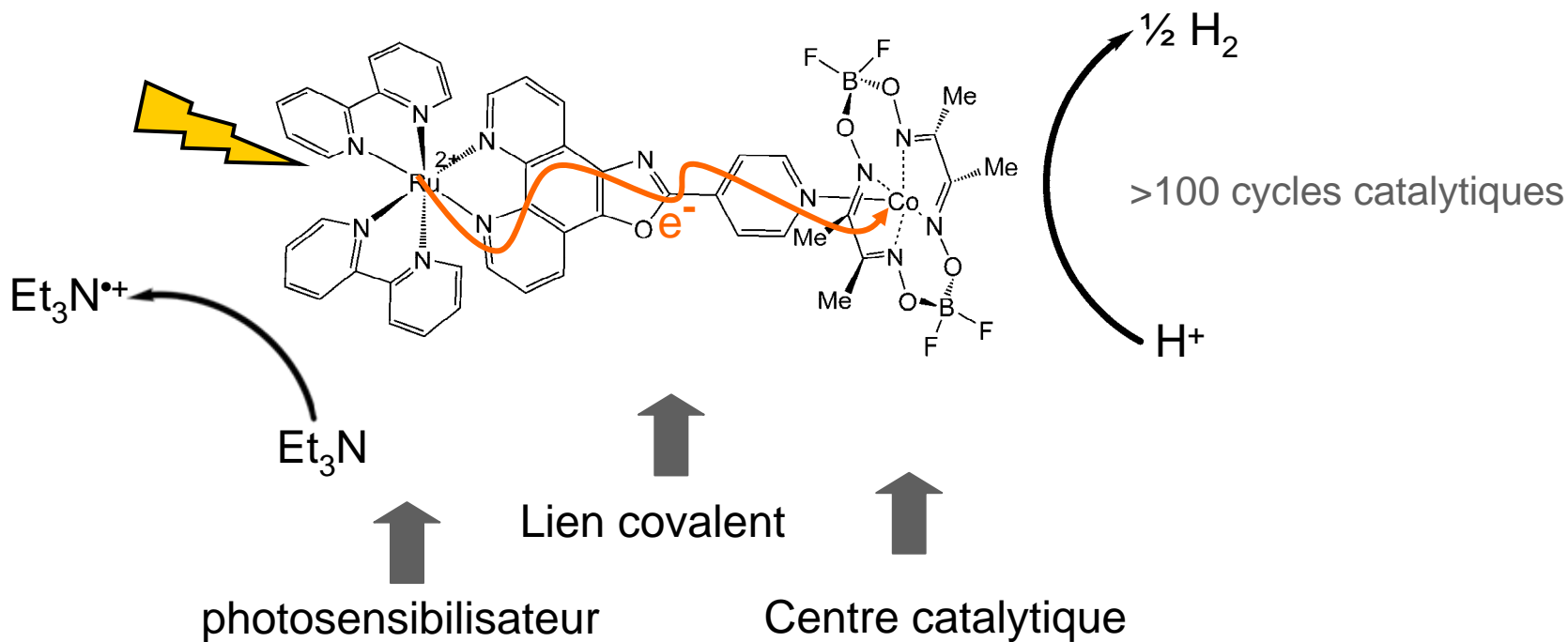
Electrolyse à potentiel contrôlé
(-0.9 V vs (Ag/AgCl), C, DCE)

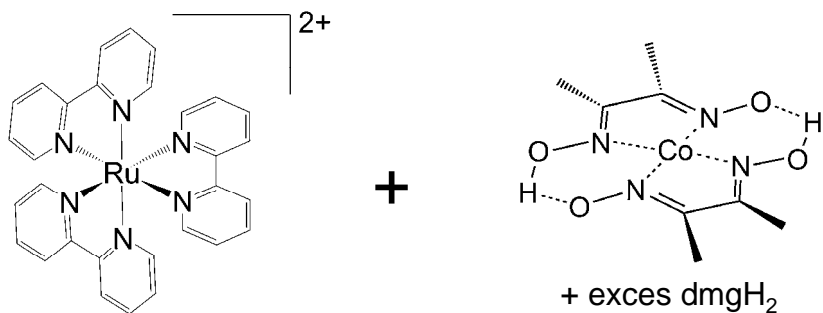


$E(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) : -0.4 \text{ V vs ENH}$

Surtension ~200 mV

Un système photocatalytique supramoléculaire



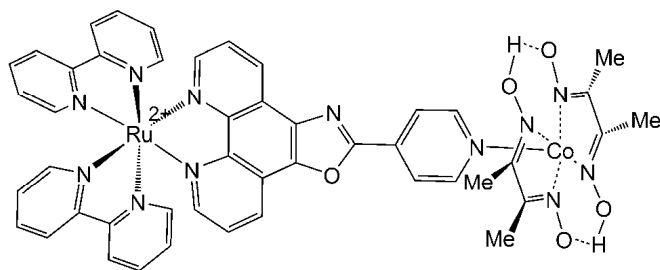


Ziessel, Lehn et coll. *New. J. Chem.* 1987

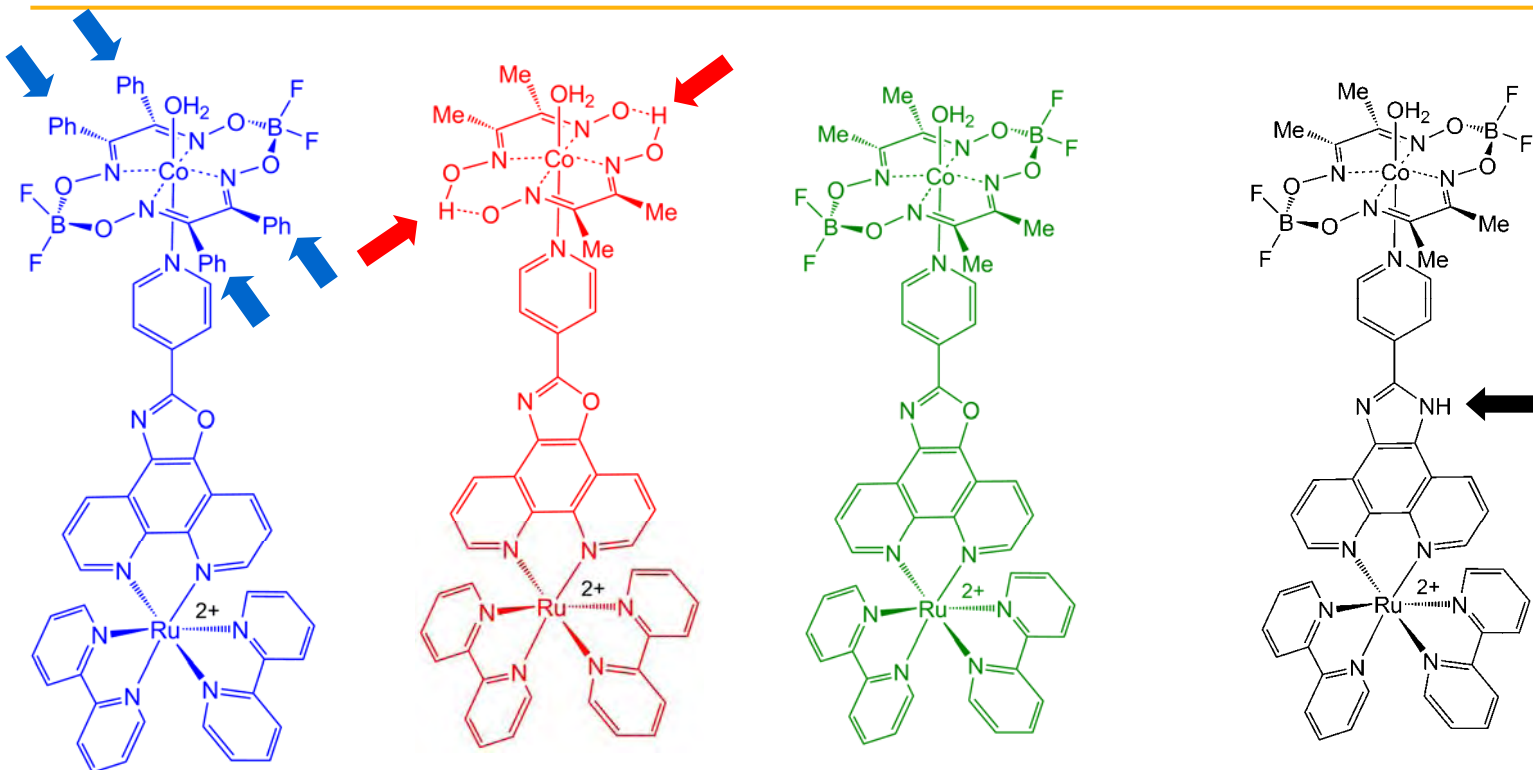
1 heure d'irradiation,
lumière blanche

2 TON

× 8.5



17 TON

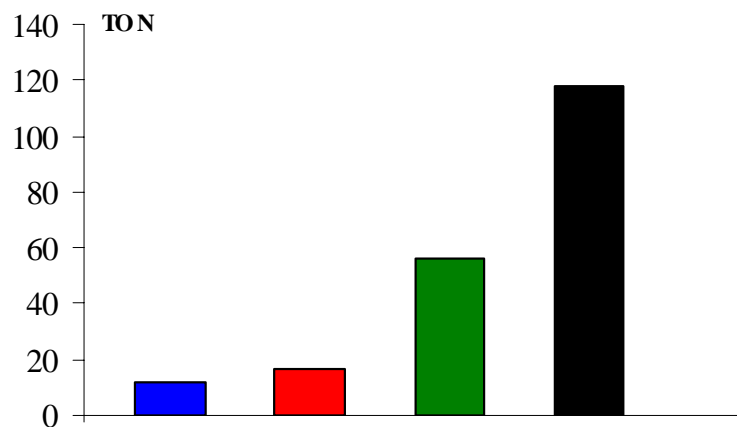


$E^\circ (\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) = -0.9 \text{ V vs Ag/AgCl}$

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

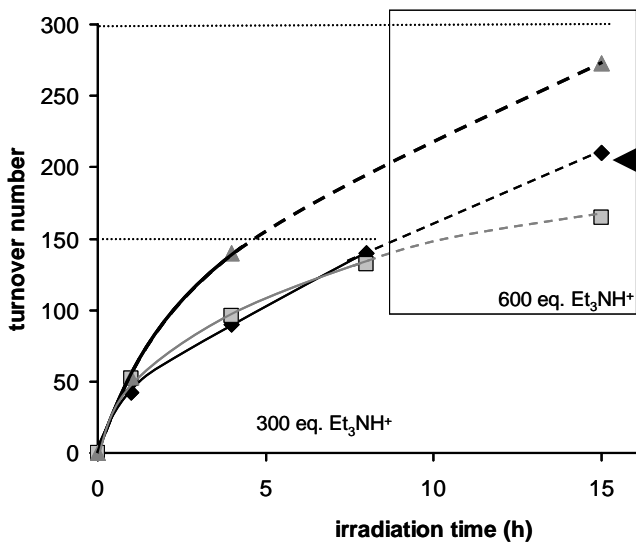
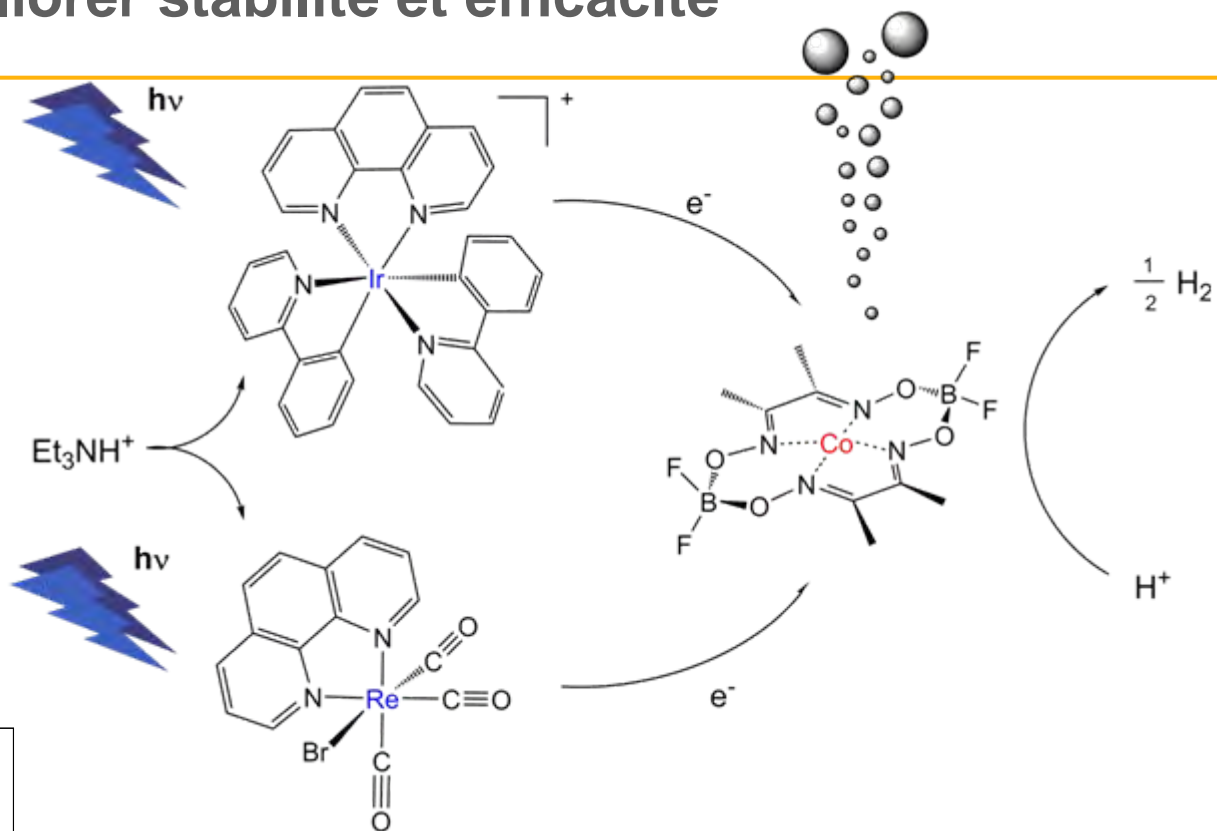
$E^\circ (\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) = -0.41 \text{ V vs Ag/AgCl}$

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



4 heures d'irradiation, lumière blanche

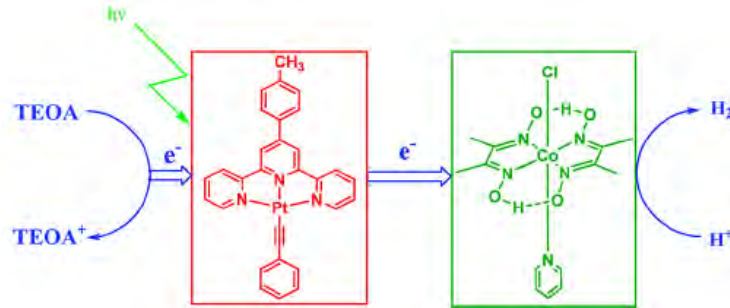
Améliorer stabilité et efficacité



Composé Ir-Co supramoléculaire

Jusqu'à 270 catalytiques
Rendements quantiques 12-16%

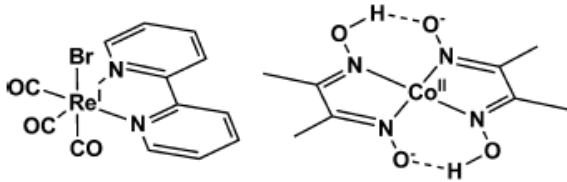
Quelques points de comparaison



CH₃CN/H₂O : 3/2

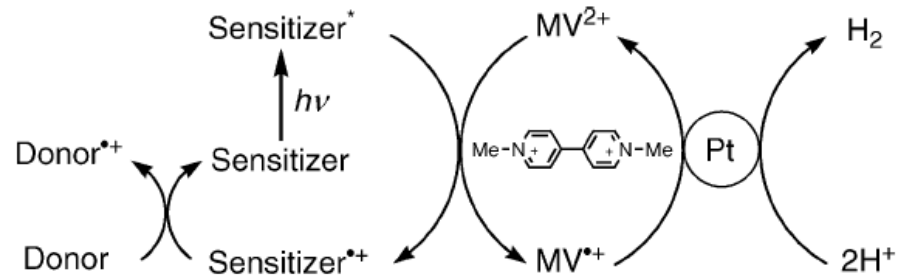
Eisenberg et coll. *J. Am. Chem. Soc.* 2008
Inorg. Chem 2009

Jusqu'à 2100 cycles catalytiques



Alberto et coll. *Inorg. Chem.* 2009

Rdt quantique initial 40%



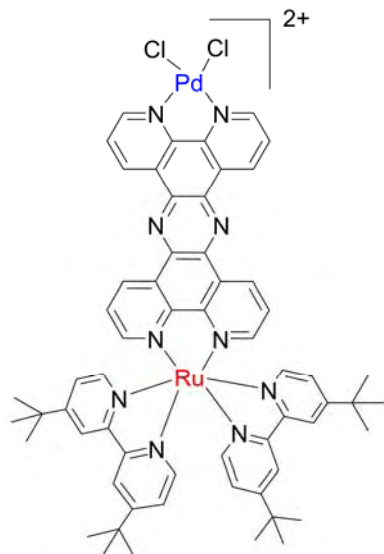
Zn-Porphyrin/MV²⁺/ Pt(OH)₂ colloidal TON = 175 $\phi(1/2\text{H}_2) = 0.06$
McLendon et coll. *JCS Chem. Comm.* 1980

[Ru(bipy)₃]₂Cl₂ /MV²⁺/PtO₂ TON = 175 $\phi(1/2\text{H}_2) = 0.09$
Amouyal et coll. *Nouv. J. Chim.* 1982

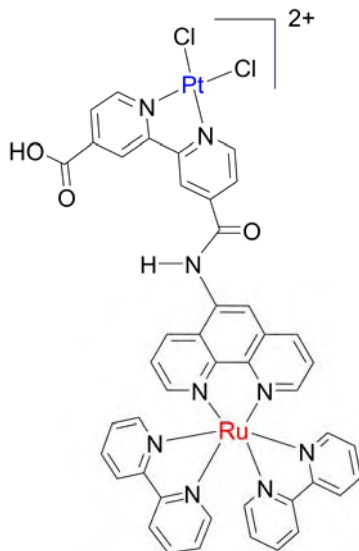
Quelques points de comparaison



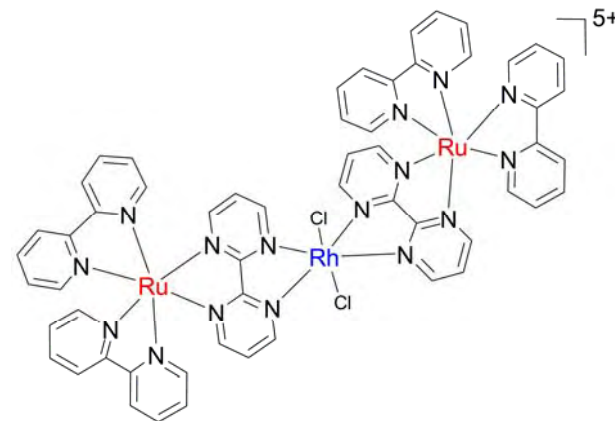
Autres systèmes supramoléculaires



CH_3CN
 Et_3N
TON = 56



tampon acétate
EDTA pH 5
TON = 4.8



$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$
Dimethylaniline
TON = 60

Vos et coll. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006.

Brewer et coll. *US 20060120954A1*, 2006.
J Am. Chem. Soc. 2007

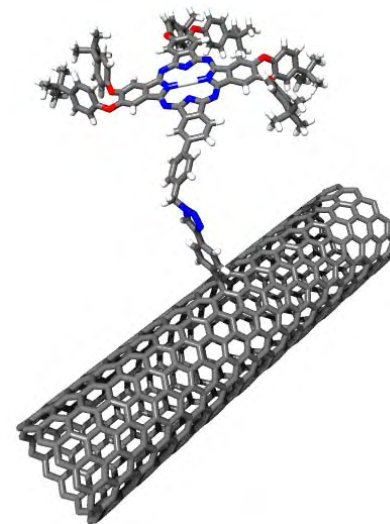
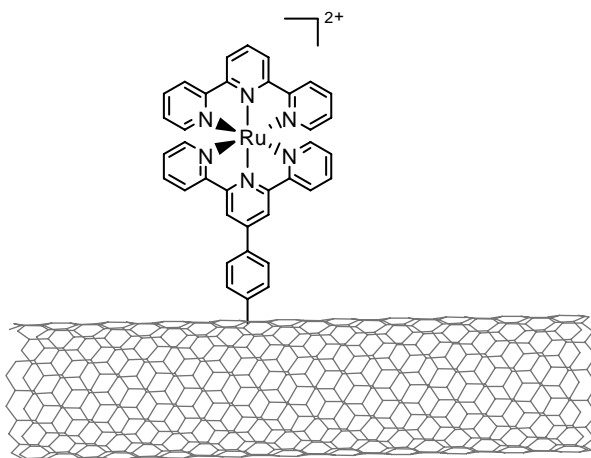
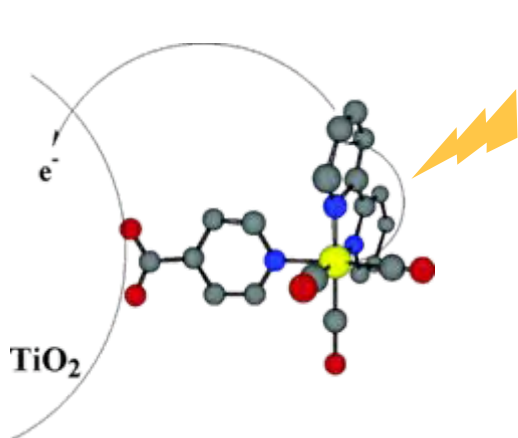
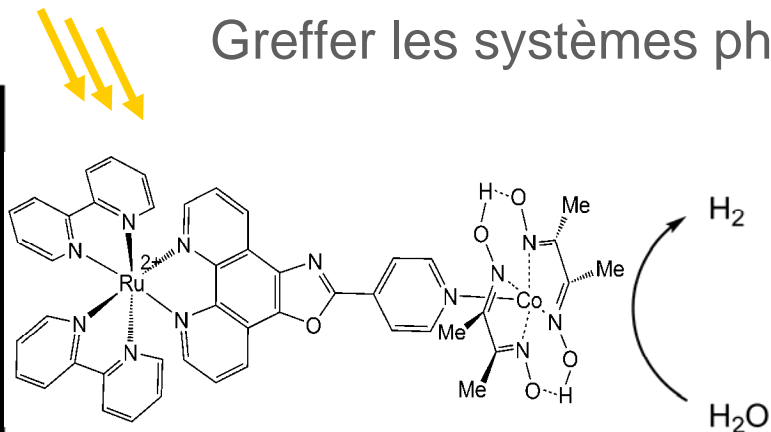
Sakai et coll. *J. Am. Chem. Soc.* 2006.

Vers des matériaux photocatalytiques et bio-inspirés

Greffer les systèmes photocatalytiques sur des surfaces



Matériau transparent (semi-)
conducteur nanostructuré



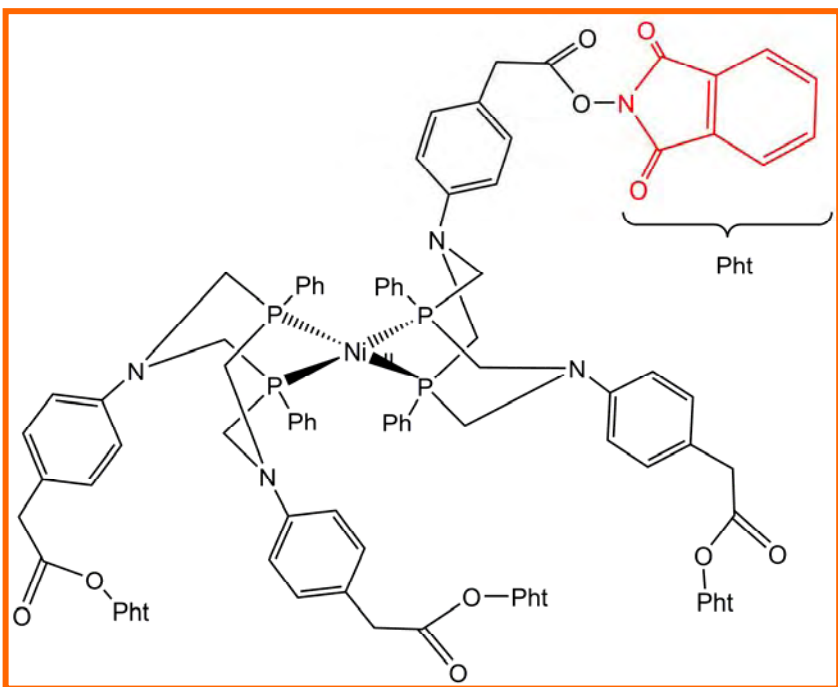
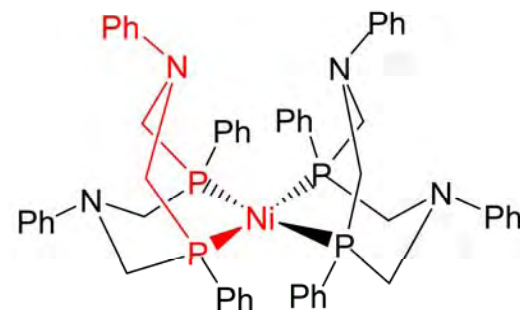
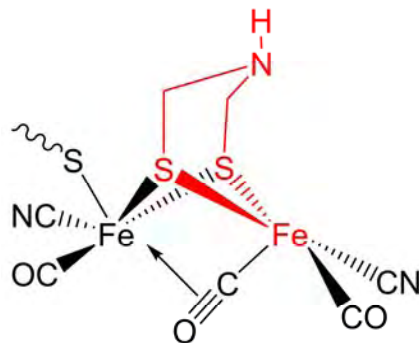
M. Grätzel

Campidelli et coll. *J. Am. Chem. Soc.* 2008

Jousselme, Bidan et coll. *J. Electroanal. Chem.* 2008.

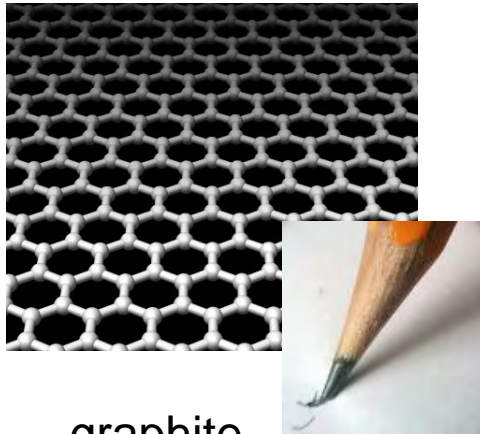
De la molécule au matériau :

Immobilisation de catalyseurs bio-inspirés sur nanotubes de carbone



Graphite et Nanotubes de Carbone

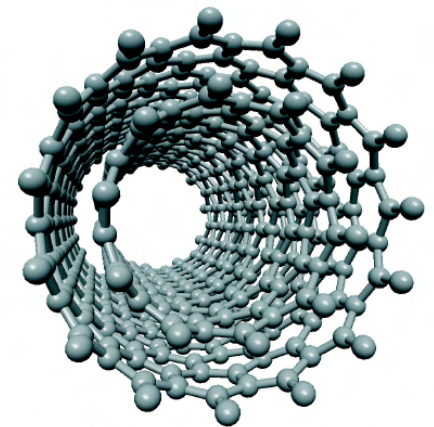
cea



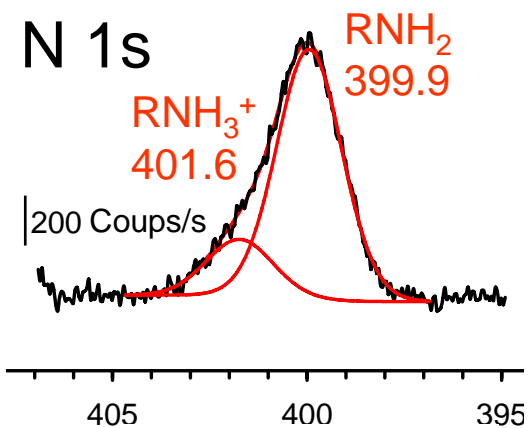
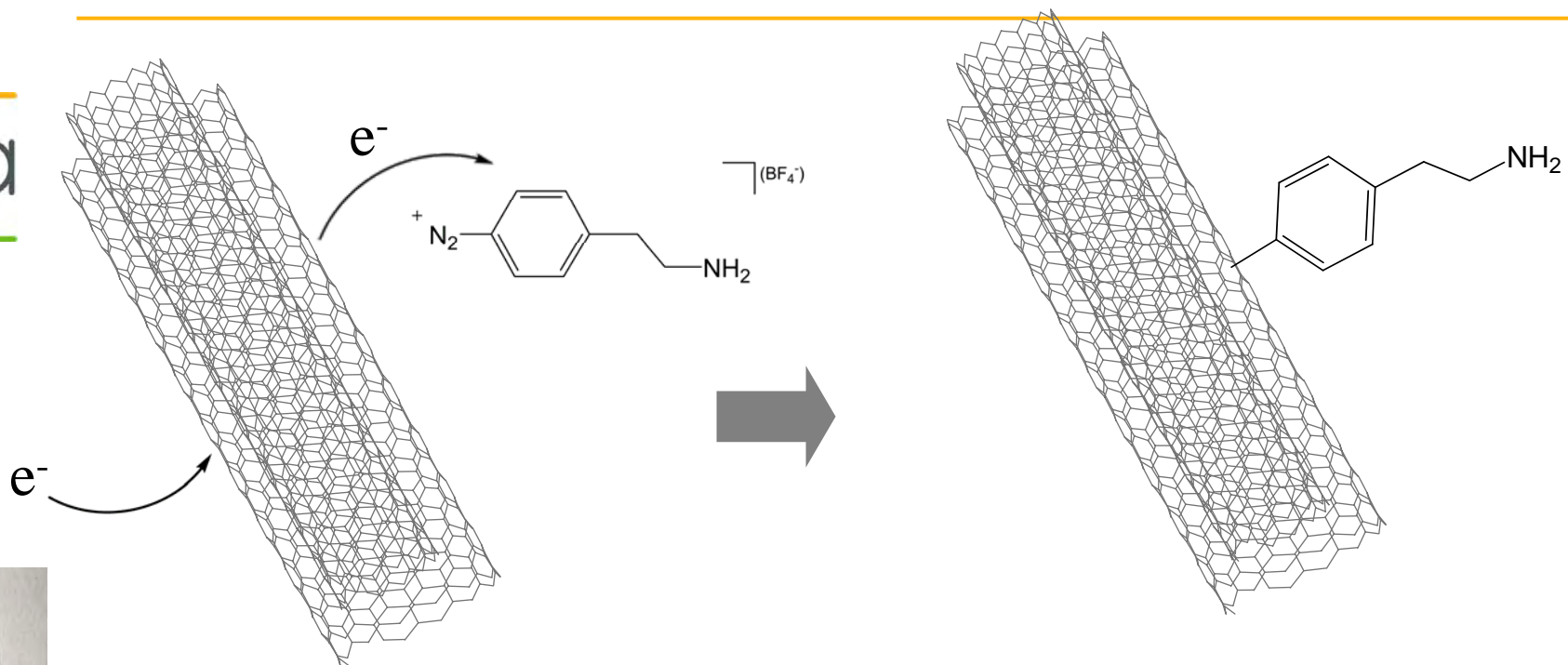
graphite



Fullerènes (C₆₀)



Nanotubes



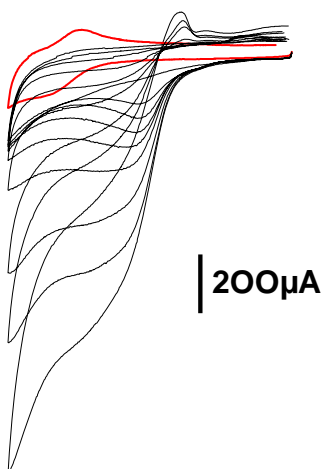
XPS

Énergie de liaison

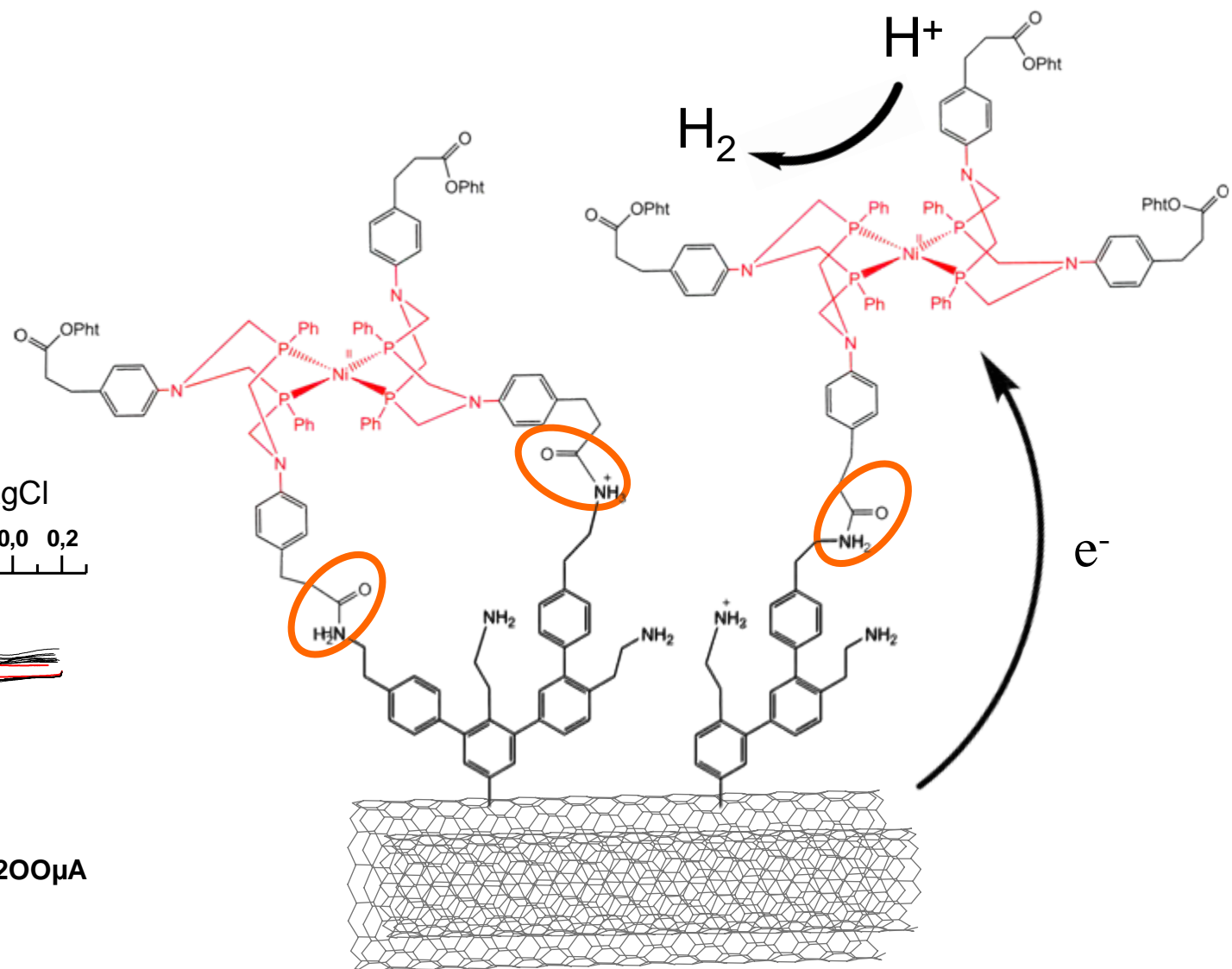
MWCNT/ITO

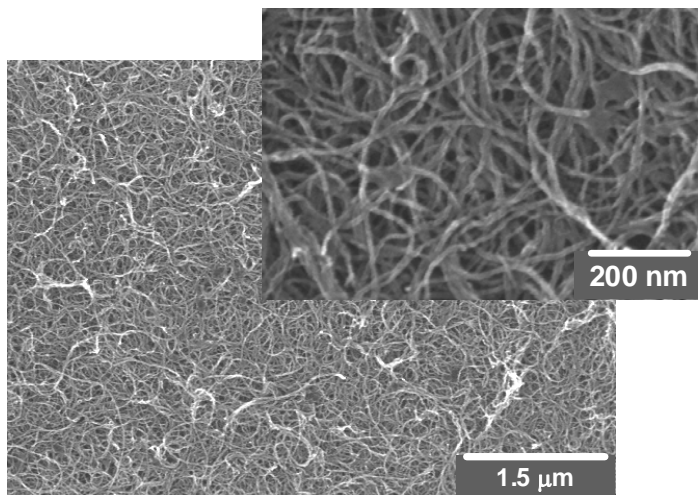
Wu et al. *Science* 2004

[DMF-H]⁺

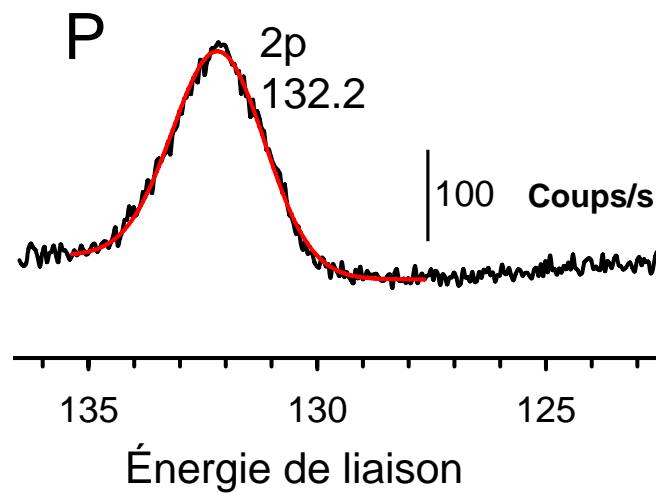
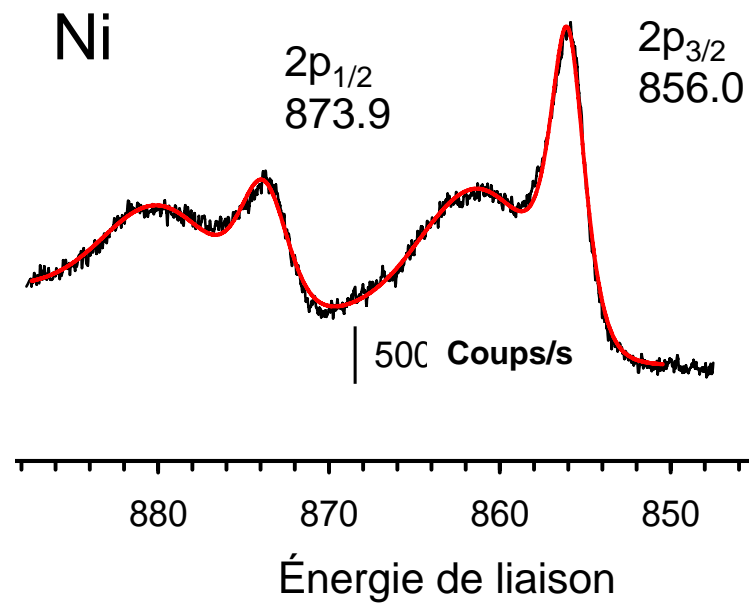


E / V vs Ag/AgCl
-0,8 -0,6 -0,4 -0,2 0,0 0,2



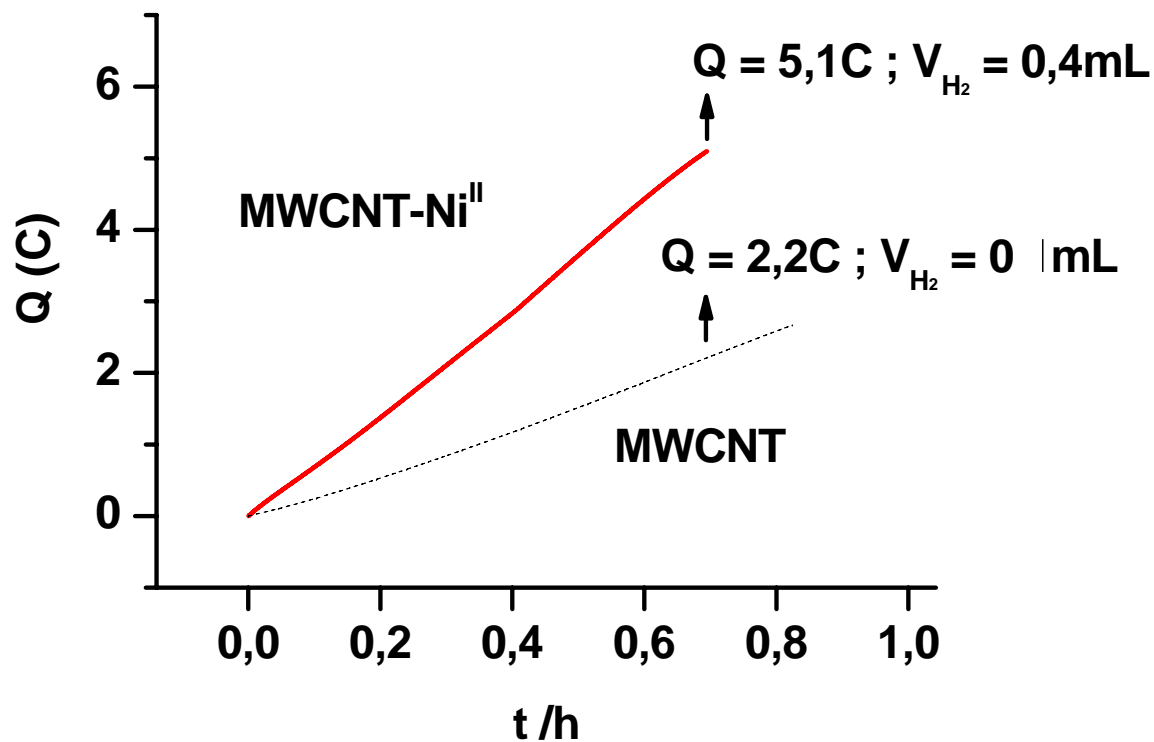


$\sim 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$



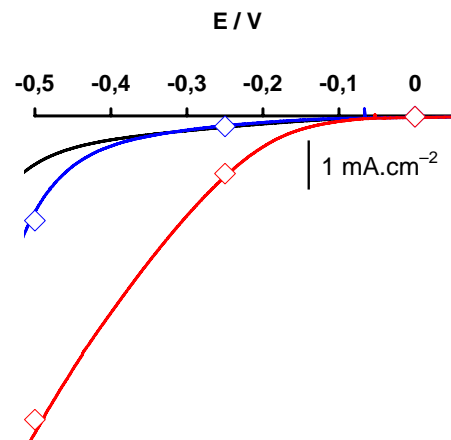
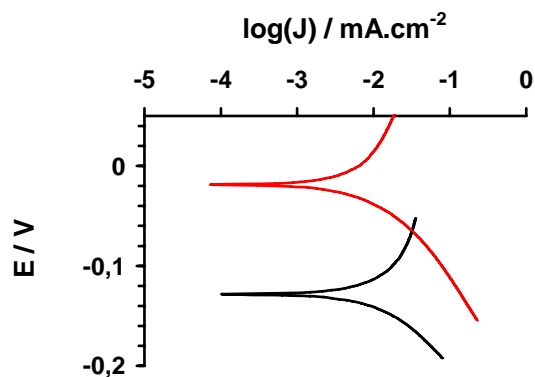
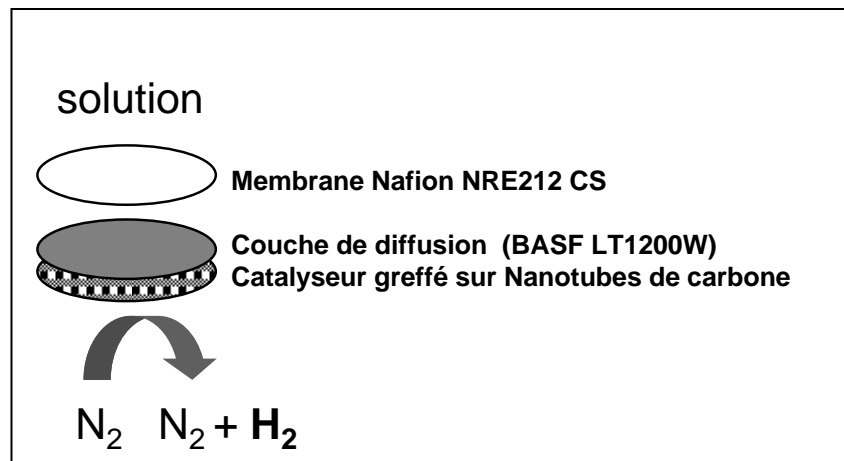


Electrolyse à potentiel contrôlé
(-0.5 V vs Ag/AgCl)
 $\text{CH}_3\text{CN} / [\text{DMFH}](\text{OTf}) 1.1 \text{ mmol.L}^{-1}$



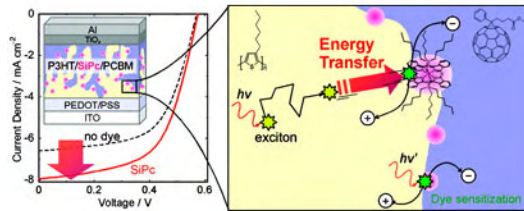
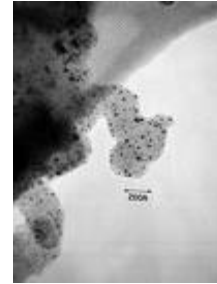
>15.000 cycles catalytiques en 1h

Configuration demi-cellule d'électrolyse.

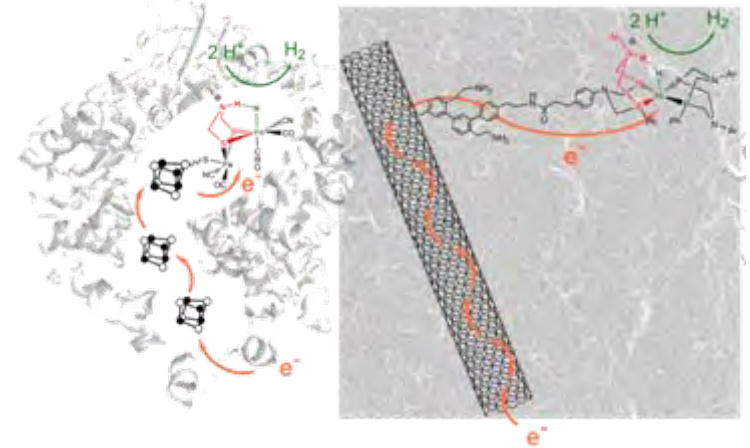
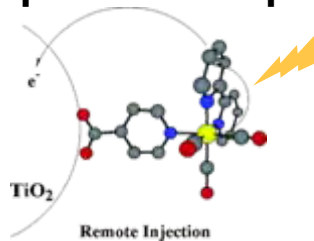


H_2SO_4 0.1 mol.L^{-1}

Des molécules « énergiques »



Chromophores moléculaires organiques et inorganiques pour les applications photovoltaïques



Nano-matériaux moléculaires et bio-inspirés

Conclusion et perspective



Le développement d'une économie mondialisée utilisant l'hydrogène comme vecteur énergétique implique la mise au point de nouveaux matériaux (photo)catalytiques à base d'éléments abondants de la croûte terrestre.

Une approche moléculaire et bio-inspirée peut conduire à l'élaboration de nouveaux systèmes efficaces, originaux et stables que l'on peut espérer intégrer à moyen terme dans des dispositifs technologiques, grâce aux outils que les nanosciences et la chimie de surface ont élaborés lors de la dernière décennie.

Remerciements



Marc Fontecave

Doctorants

Sigolène Canaguier
Romain Métayé
Yohan Oudart

Post-docs

Carole Baffert
Aziz Fihri
Pierre-André Jacques
Alan Le Goff
Adeline Leyris
Mathieu Razavet
Phong Tran Dinh

Collaborations

IBS

Martin Field
Loredana Vaccaro

INAC

Colette Lebrun (ESI-MS)
Jacques Pécaut (X-Ray)

IRAMIS

Serge Palacin
Bruno Jusselme

Ibitech-S

Winfried Leibl

LITEN

Nicolas Bardi
Nicolas Guillet
Eric Mayousse
Alexandre Pereira

ENS Lyon

Vincent Robert
Boris Le Guennic

