

Projet 1 : Photosynthèse artificielle : transformation de l'eau et du dioxyde de carbone en carburants

Responsables : Marc Fontecave, Caroline Mellot-Draznieks

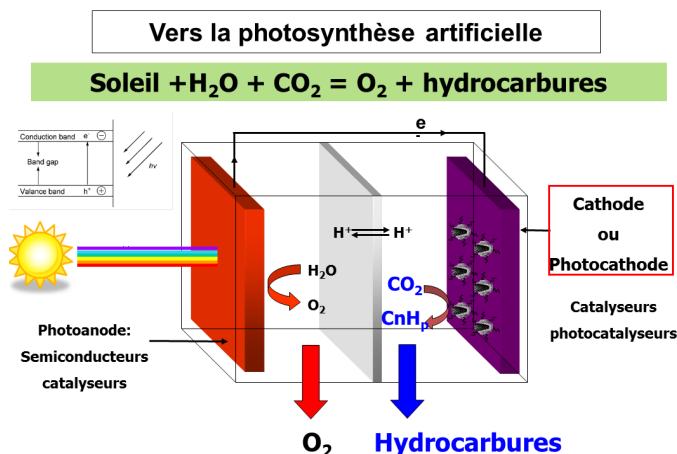
Personnels permanents impliqués :

Caroline Mellot-Draznieks (DR1 CNRS), Yun Xu-Li (IR HC CNRS), Philippe Simon (IR2 CNRS), Maria Gomez-Mingot (IR CDF), Tran Ngoc Huan (IR CDF), Ludovic Pecqueur (IR CDF) and Marc Fontecave (Pr CDF)

L'un des enjeux du 21^{ème} siècle est celui de l'énergie. La limitation des carburants fossiles (pétrole, gaz, charbon) et la nécessité de limiter les émissions de CO₂, un gaz à effet de serre, vont se traduire par un développement des recherches visant à valoriser le CO₂ comme source de carbone pour le transformer en molécules organiques riches en énergie et notamment en hydrocarbures. L'une des stratégies les plus fascinantes est celle utilisée par la nature, à travers le processus complexe de la photosynthèse qui utilise l'énergie solaire pour réaliser la réduction du CO₂ par H₂O, thermodynamiquement défavorable. La photosynthèse permet de stocker l'énergie solaire sous forme de biomasse à haut contenu énergétique ou, en l'absence de CO₂, sous forme d'hydrogène par décomposition de l'eau. Cette réaction requiert d'une part des photosensibilisateurs pour l'absorption de photons et la séparation des charges et d'autre part des catalyseurs pour accélérer les processus multiélectroniques mis en œuvre dans la réduction des protons et du CO₂ (cathode et photocathode) et l'oxydation de l'eau (anode et photoanode).

Un système photosynthétique artificiel doit d'abord contenir un collecteur de photons efficace, absorbant un large spectre de la lumière visible du soleil. Ces photosensibilisateurs, moléculaires ou matériaux semi-conducteurs, sont doués de propriétés optimisées de conduction de charges, de stabilisation d'états excités, de séparation des charges, et de couplage avec des catalyseurs. Ces derniers constituent l'autre élément important du dispositif. Ce sont eux qui vont permettre d'utiliser efficacement les trous pour l'oxydation de l'eau et les électrons excités pour les fixer sur les protons (production d'hydrogène) ou sur la molécule de CO₂ (production de CO, acide formique, méthanol, hydrocarbures). Une autre stratégie consiste à coupler un panneau solaire, qui transforme l'énergie solaire en électricité, à un électrolyseur, dans lequel l'énergie électrique est transformée et stockée sous la forme d'une énergie chimique. Dans le cas de l'électrolyse, on peut utiliser des électrodes métalliques solides qui assurent à la fois des fonctions de conduction d'électrons et de catalyse ou bien des catalyseurs moléculaires solubles, qui sont ensuite greffés sur des électrodes ou incorporés à des matériaux poreux déposés sur l'électrode.

Les différents types de catalyseurs sont développés au laboratoire : catalyseurs hétérogènes, catalyseurs moléculaires (organométalliques) et métalloenzymes (naturelles ou artificielles). C'est une approche bioinspirée, encore peu mise en œuvre, qui est suivie au laboratoire pour mettre au point notamment ces nouveaux catalyseurs, solides ou moléculaires de préférence à base de métaux non nobles et abondants (Fe, Cu, Co, Ni). Dans le cas des systèmes moléculaires et enzymatiques, diverses stratégies d'hétérogénéisation de ces catalyseurs sont mises en œuvre pour construire de nouveaux photosystèmes ou des matériaux solides d'électrodes et de photoélectrodes. Enfin, nous développons différents dispositifs électrochimiques (cellules en flux, électrodes à diffusion de gaz) et photochimiques.



Ce projet se développe selon plusieurs axes :

- **Synthèse et caractérisation de complexes moléculaires catalysant la réduction du CO₂ ou de l'eau (catalyse homogène)**
 - Nouveaux catalyseurs moléculaires mononucléaires à base de Cobalt (Co), Nickel (Ni), Rhodium (Rh) et Rhénium (Re) (**Figure 1a-c**)
 - Complexes dithiolènes de Molybdène (Mo), Tungstène (W) ou de Nickel (Ni), dont la structure est inspirée des sites actifs des formiate déshydrogénases (**Figure 1d**)
 - Complexes polynucléaires de Molybdène (Mo) et de Cuivre (Cu) s'inspirant des sites actifs de certaines CO déshydrogénases de classe II

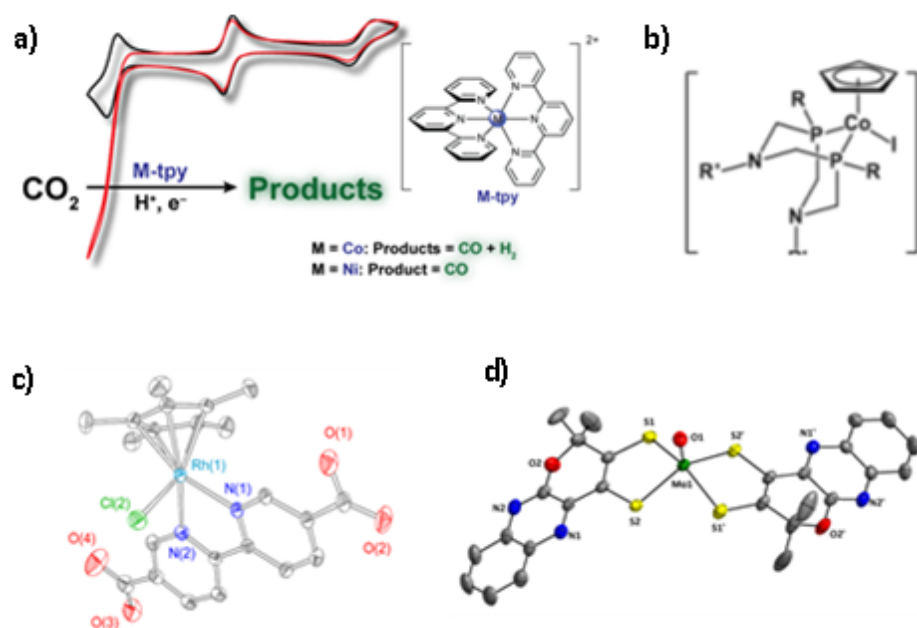


Figure 1: a) Cyclo-voltammogrammes de complexes de terpyridine au Cobalt ou au Nickel pour la réduction du CO₂ en CO en présence de CO₂ (*Chem Soc. Rev.* **2017**, *46*, 761-796); b) Complexe de Cobalt catalysant la réduction du CO₂ en acide formique (*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3685-3696); c) Complexe de Rhodium catalysant la réduction du CO₂ en acide formique (*Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 6893-6903); d) Complexe de dithiolène au Molybdène mimant le site actif d'une formiate déshydrogénase (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 17033-17037).

- **Vers des catalyseurs hétérogènes pour l'oxydation de l'eau et la réduction des protons et du CO₂.**

- Par greffage covalent des complexes moléculaires sur des surfaces d'électrodes (**Figure 2**) et par électrodéposition de métaux à partir des précurseurs moléculaires
- Par incorporation, covalente ou non, de complexes catalytiques ou photosensibles au sein de polymères de coordination ou MOFs (Metal-Organic Frameworks) et leur préparation en couches minces. Des matériaux de type POM@MOF (encapsulation de POM dans les pores d'un MOF) pour l'oxydation de l'eau (**Figure 3**) ou encapsulant un photosystème complet pour la réduction du CO₂ ont été élaborés.
- Par électrodéposition de métaux et d'oxydes métalliques à partir de sels métalliques, conduisant par exemple à des catalyseurs poreux dendritiques (**Figure 4a**), et par dopage de (nano)matériaux carbonés avec de l'azote et des métaux (Fe, Cu) (**Figure 4b**).

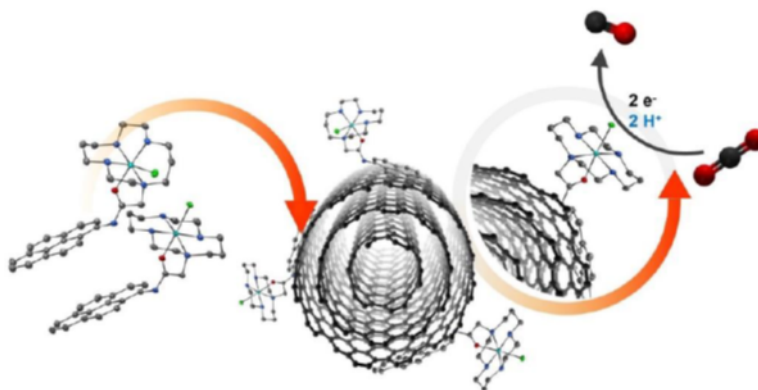


Figure 2 : Catalyseur hétérogène moléculaire, pour l'électroréduction du CO₂, obtenu par immobilisation d'un complexe Ni(cyclam), portant un groupement pyrène, sur des nanotubes de carbone (*ChemSusChem*. **2020**, 13, 6449-6456).

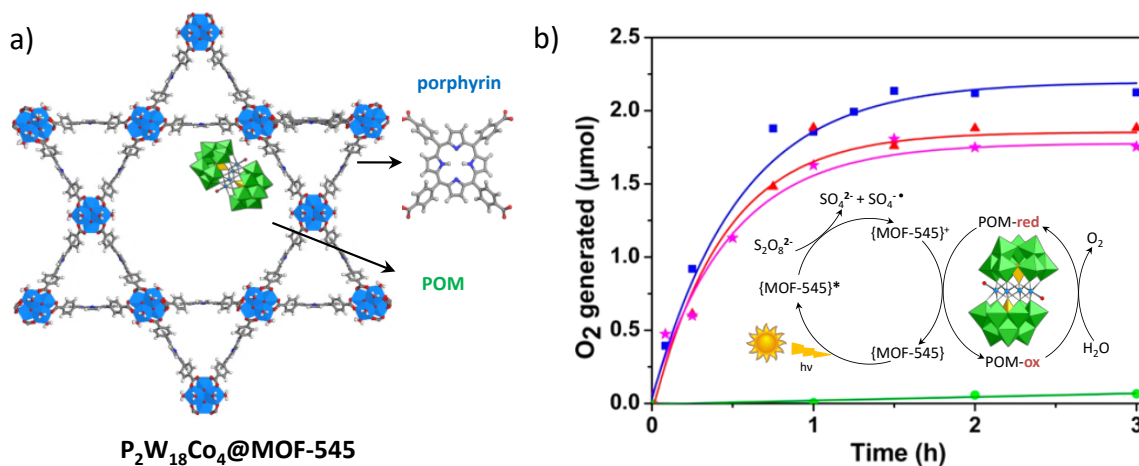


Figure 3: a) Composantes du photosystème P₂W₁₈Co₄@MOF-545; b) Cinétique de production d'oxygène lors de la photo-oxydation de l'eau sous illumination pour 0.5 mg de P₂W₁₈Co₄@MOF-545 (bleu), sur P₂W₁₈Co₄@MOF-545 recyclé une fois (rouge), deux fois (rose), et pour une solution 131 μM TCPP-H₂ et 13 μM P₂W₁₈Co₄ (vert). Conditions de réaction: 5 mM Na₂S₂O₈ dans 2 mL de solution borate 80 mM, pH 8, lumière visible ($\lambda > 420$ nm, 280 W). Inset: représentation schématique du mécanisme proposé pour l'oxydation de l'eau dans P₂W₁₈Co₄@MOF-545 (*J. Amer. Chem. Soc.* **2018**, 140, 10, 3613-3618).

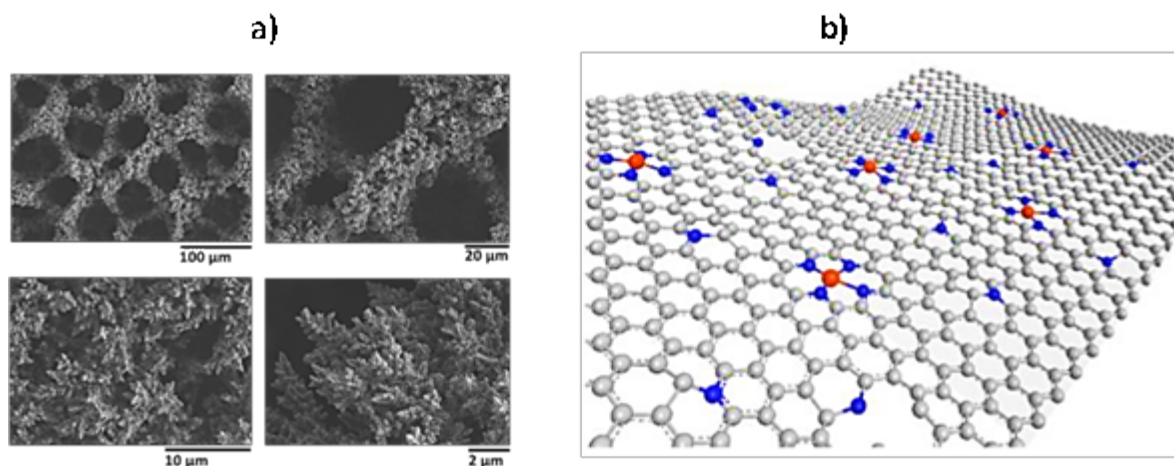


Figure 4 : a) Des matériaux poreux dendritiques à base de cuivre pour la réduction du CO_2 en éthylène (*Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, 116, 9735-9740; *Nature Materials* **2019**, 18, 1222-1227) et l'oxydation de l'eau (*Angewandte Chemistry* **2017**, 56, 4792–4796); b) Des matériaux carbonés dopés à l'azote et au cuivre pour la réduction sélective du CO_2 en éthanol (*Angew. Chem.* **2019**, 58, 15098-15103).

● Préparation et étude d'enzymes artificielles

La combinaison de protéines réceptrices bien choisies et de catalyseurs peut conduire à de nouvelles « enzymes » dites artificielles qui ont l'avantage de pouvoir être optimisées à la fois par modification chimique du catalyseur et par ingénierie de la protéine (mutagenèse dirigée). Cette approche originale est utilisée pour construire des hydrogénases artificielles (**Figure 6**) mais aussi des CO_2 réductases, qui catalysent la réduction du CO_2 en CO .

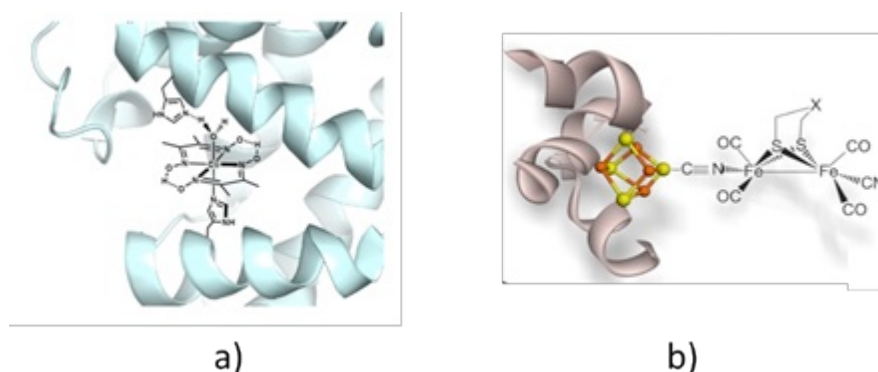


Figure 6. a) Site actif d'une hydrogénase artificielle résultant de la combinaison de la myoglobine dans sa forme *apo* et d'un complexe synthétique de type cobaloxime (*Inorg. Chem.* **2014**, 53, 8071; *Curr. Op. Chem. Biol.* **2015**, 25, 36–47; *ChemPlusChem* **2016**, 81, 1083-1089); b) Hydrogénase artificielle dont le site actif mime celui des hydrogénases $[\text{Fe-Fe}]$ (*ACS Catal.* **2019**, 9, 4495-4501).

● Etude de ces systèmes chimiques et enzymatiques

- du point de vue de leurs propriétés électrocatalytiques pour l'oxydation de l'eau et la réduction des protons ou du dioxyde de carbone (analyses électrochimiques : voltammétrie cyclique, électrolyses)
- du point de vue de leurs propriétés catalytiques dans des systèmes photochimiques en association avec des photosensibilisateurs, organiques ou inorganiques, et des donneurs (ou accepteurs) sacrificiels d'électrons
- Du point de vue structural, par la mise en œuvre de techniques de diffraction PDF (Pair Distribution Function) et l'analyse des profils (**Figure 7**).

- du point de vue théorique pour élucider la structure atomique (par des calculs quantiques DFT) et les propriétés électroniques de solides hybrides poreux fonctionnalisés et l'élucidation de mécanismes réactionnels de catalyseurs moléculaires (**Figure 8**).

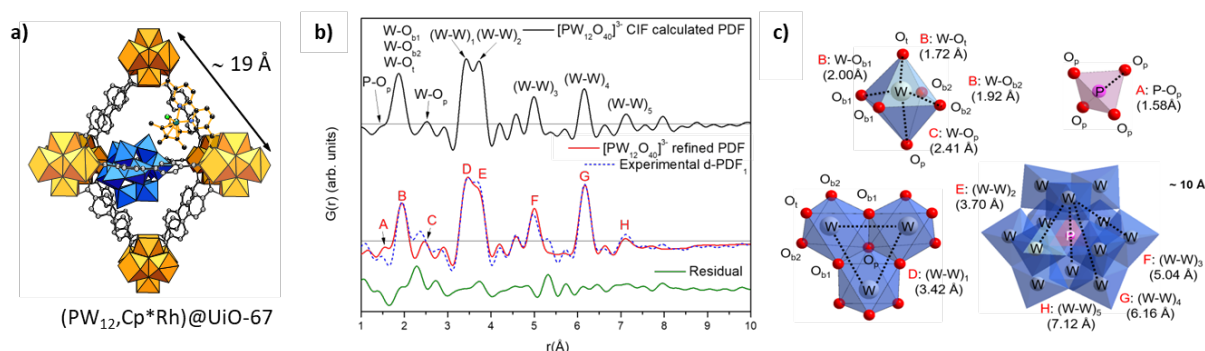


Figure 7. (a) Positionnement du POM dans le composite $(PW_{12}, Cp^*Rh)@UiO-67$ obtenu grâce aux simulations Monte Carlo et aux calculs DFT-D3. (b) Comparaison de la PDF calculée d'un PW_{12} isolé (noir) et de la PDF différentielle (d-PDF) expérimentale du PW_{12} dans UiO-67 (ligne pointillée bleue), superposée à la d-PDF affinée (rouge) ajustée à l'aide du modèle structural du $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ à partir du fichier CIF, et le profil résiduel (vert). Les labels A-H des pics correspondent aux distances affinées indiquées dans le POM illustré en (c) pour le tétraèdre PO_4 , l'octaèdre WO_6 , le trimère d'octaèdres WO_6 et dans la structure du polyoxométalate PW_{12} complète (Mellot-Draznieks et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9428–9438).

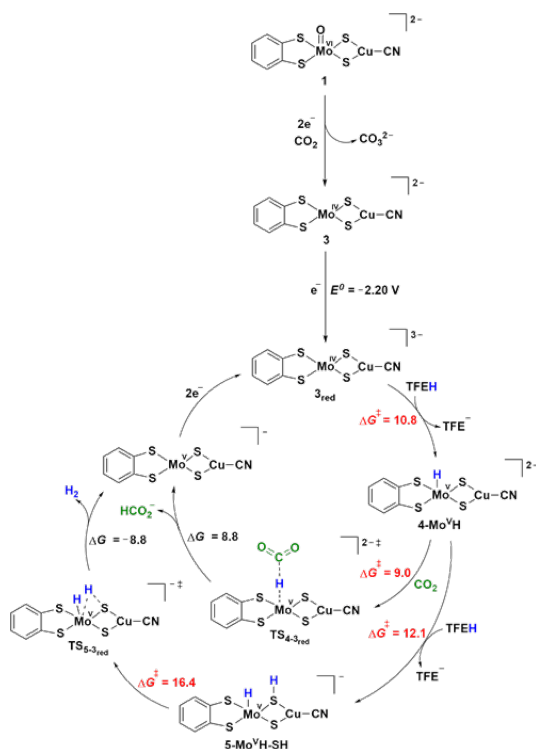


Figure 8: Mécanisme proposé pour la réduction du CO_2 en acide formique par un complexe dinucléaire Mo-Cu, mimant le site actif de CO-déshydrogénases (*Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5503–5510).

● Mise en forme de ces systèmes au sein de dispositifs technologiques

Les molécules (photosensibilisateurs et catalyseurs) et matériaux (semi-conducteurs et catalyseurs) les plus efficaces sont utilisés pour développer des cellules électrochimiques ou photoélectrochimiques permettant de coupler l'oxydation de l'eau (anode) à la réduction du CO_2 ou de l'eau (cathode), la source d'électrons étant préférentiellement un système externe photovoltaïque (*Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116*, 9735-9740). Différents types

d'électrodes/électrolyseurs sont développés (électrodes à diffusion de gaz, cellule à flux dynamique...) (**Figure 9**).

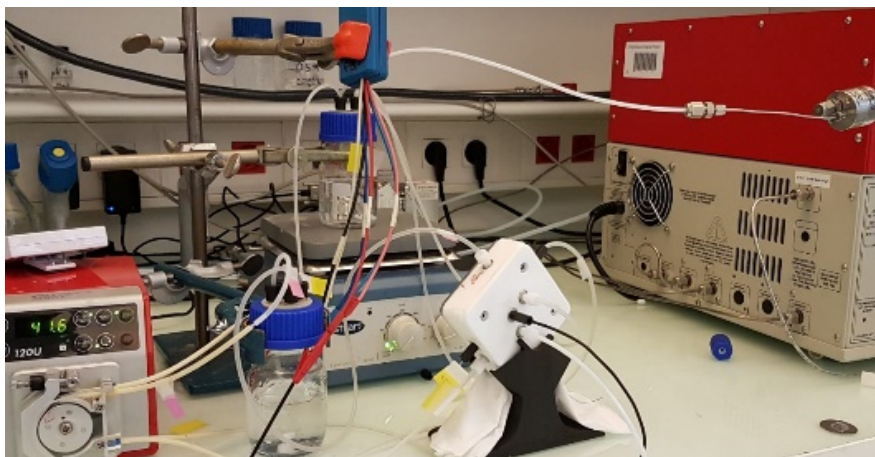


Figure 9: une cellule électrochimique en flux (au centre) couplée à un chromatographe pour la détection des produits de réaction en ligne (voir *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, 116, 9735-9740).

Méthodes et expertises

- synthèse organique, organométallique
- synthèse et caractérisation de matériaux
- Chimie de coordination
- Electrochimie
- Photochimie
- Réacteurs d'hydrogénation
- Chimie théorique (VASP, Gaussian...)
- Plate-forme analytique (chromatographie gazeuse, échanges d'ions, HPLC,...)
- Plate-forme de cristallographie des protéines (boîte à gants, robots...)
- Spectroscopies optiques
- Clonage, expression, purification des protéines
- Biologie moléculaire : mutagénèse dirigée...

Collaborations

- Vincent Artero, CEA Grenoble (électrodéposition de métaux, hydrogénases, complexes de cobalt)
- Carlos Sanchez-Sanchez, Sorbonne Université (électrochimie moléculaire)
- Thibault Cantat, CEA Saclay (réactions tandem)
- Thomas Jaramillo, Université de Stanford (catalyseurs hétérogènes)
- Mohamed Atta, CEA Grenoble (hydrogénases)
- Capucine Sassoie, UPMC (PDF des MOFs)
- Jérôme Canivet, IRCELYon (Matériaux poreux)
- Florian Wisser, Regensburg University, Allemagne (polymères poreux)
- Anna Proust, UPMC Paris (POMs)
- Anne Dolbecq, Pierre Mialane UVSQ, Versailles (POM@MOF)
- Céline Pagis, Audrey Bonduelle, IFPEN, Lyon (Photocatalyse des MOFs)
- Christophe Léger, CNRS Marseille (hydrogénases)
- Andrea Zitolo, Synchrotron Soleil (XAS spectroscopie)
- Dario Taverna, Sorbonne Université (microscopie)

Partenariat industriel

Une collaboration étroite entre le laboratoire et la société TOTAL vise à développer les catalyseurs pour l'électrolyse du dioxyde de carbone en hydrocarbures (éthylène) et alcools (éthanol).

Un autre partenariat industriel avec la société VEOLIA vise à développer des dispositifs hybrides (électrochimie-thermochimie) pour la valorisation de l'acide formique.

Une collaboration avec la startup SPHERE permet la mise au point de cellules électrochimiques originales.

Références 2015-2022

Gas diffusion electrodes, reactor designs and key metrics of low-temperature CO₂ electrolyzers

D. Wakerley, S. Lamaison, J. Wicks, A. Clemens, J. Feaster, D. Corral, M. Fontecave, E. Duoss, S. Baker, E. Sargent, T. F. Jaramillo, C. Hahn

Nature Energy **2022**, 7, 130-143

[FeFe]-Hydrogenases: structure, mechanism, and metallocluster biosynthesis

M. Atta, M. Fontecave

Dans "Comprehensive Inorganic Chemistry III", Elsevier, **2022** (sous presse)

Understanding the Heterogeneous Photocatalytic Reduction of CO₂ with Heterometallic Molybdenum(V)-Phosphate Polyoxometalates in Aqueous Media.

Y. Benséghir, A. Solé-Daura, P. Mialane, J. Marrot, L. Dalecky, S. Béchu, M. Frégnaux, M. Gomez-Mingot, M. Fontecave, C. Mellot-Drazniek, A. Dolbecq

ACS Catal. **2022**, 12, 453-464

Origin of the Boosting Effect of Polyoxometalates in the Photocatalysis: the case of CO₂ Reduction by a Rh-Containing Metal-Organic Framework.

A. Solé-Daura, Y. Benséghir, M.-H. Ha-Thi, M. Fontecave, P. Mialane, A. Dolbecq, C. Mellot-Draznieks

ACS Catal. **2022** (sous presse)

Electrocatalytic metal hydride generation using concerted proton electron transfer mediators

S. Dey, F. Masero, E. Brack, M. Fontecave, V. Mougel

Nature **2022** (sous presse)

From Nickel Foam to Highly Active NiFe-based Oxygen Evolution Catalysts

A. Peugeot, C. E. Creissen, M. W. Schreiber, M. Fontecave

ChemElectroChem **2022**, 9, e202200148.

Molecular Inhibition for Selective CO₂ Conversion

C. E. Creissen, J. G. Rivera de la Cruz, D. Karapinar, D. Taverna, M.W. Schreiber, M. Fontecave

Angew.Chem. **2022** (sous presse)

Selective ethylene production from CO₂ and CO reduction via engineering membrane electrode assembly with porous dendritic copper oxide

Ngoc-Huan Tran, Hong Phong Duong, G. Rousse, S. Zanna, M. W. Schreiber, M. Fontecave

ACS Appl. Mat. Int. **2022** (sous presse)

Keeping Sight of Copper in Single-Atom Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction

C. E. Creissen, M. Fontecave

Nature Commun. **2022** (sous presse)

Electrochemical CO₂ reduction on Cu single atom catalyst and Cu nanoclusters: an ab initio approach

J. G. Rivera de la Cruz, M. Fontecave

Phys. Chem. Chem. Phys. **2022** (sous presse)

Artificial maturation of [FeFe] hydrogenase in a redox polymer film

C. Felbek, S. Hardt, C. Papini, D. Pramanik, V. Artero, M. Fontecave, V. Fourmond, N. Plumeré, C. Léger

Chem. Commun. **2021**, 57, 1750-1753

Heterogenisation of polyoxometalates and other metal-based complexes in metal-organic frameworks: from synthesis to characterisation and applications in catalysis.

P. Mialane, C. Mellot-Draznieks, P. Gairola, M. Duguet, Y. Benseghir, O. Oms, A. Dolbecq
Chem. Soc. Rev. **2021**, 50, 6152-6220.

Heterogenization of a Molecular Ni Catalyst within a Porous Macroligand for the Direct C-H Arylation of Heteroarenes.

Y. Mohr, M. Alves-Favaro, R. Rajapaksha, G. Hisler, A. Ranscht, P. Samanta, C. Lorentz, M. Duguet, C. Mellot-Draznieks, A.E. Quadrelli, F. M. Wisser, J. Canivet.

ACS Catal. **2021**, 11, 3507-3515. DOI : 10.1021/acscatal.1c00209

Impact of organic templates on the selective formation of zeolite oligomers.

M. Ciantar, T. T. Trinh, C. Michel, P. Sautet, C. Mellot-Draznieks, C. Nieto-Draghi
Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, 60, 7111-7116. DOI: 10.1002/anie.202014027

Bimetallic Effects on ZnCu Electrocatalysts Enhance Activity and Selectivity for the conversion of CO₂ to CO

L. Wang, H. Peng, S. Lamaison, Z. Qi, D. M. Koshy, M. Burke Stevens, D. Wakerley, L. King, L. Zhou, Y. Lai, J. Gregoire, M. Fontecave, F. Abild-Pedersen, T. F. Jaramillo, C. Hahn

Chem Catalysis **2021**, 1, 663-680

Electrochemical CO₂ Reduction to Ethanol with Copper Based Catalysts

D. Karapinar, C. E. Creissen, J. G. Riviera de la Cruz, M. W. Schreiber, M. Fontecave
ACS Energy Letters **2021**, 6, 694-706

Benchmarking of Oxygen Evolution Catalysts on Porous Nickel Supports: Towards Optimised Anode Materials.

A. Peugeot, C. E. Creissen, D. Karapinar, H. Ngoc Tran, M. Schreiber, M. Fontecave
Joule **2021**, 5, 1281-1300

Coupling electrocatalytic CO₂ reduction with thermocatalysis enables the formation of a lactone monomer

L. Ponsard, E. Nicolas, H. Ngoc Tran, S. Lamaison, D. Wakerley, T. Cantat, M. Fontecave
ChemSusChem **2021**, 14, 2198–2204

Designing a Zn-Ag catalyst matrix and electrolyser system for CO₂ to CO and beyond

S. Lamaison, D. Wakerley, F. Kracke, T. Moore, L. Zhou, D. Lee, L. Wang, H. McKenzie, J. E. Aviles Acosta, J. M. Gregoire, E. B. Duoss, S. Baker, V. Beck, A. Spormann, M. Fontecave, C. Hahn, T. F. Jaramillo

Adv. Mater. **2021**, 34, 2193963

Temperature sensors based on europium polyoxometalate and mesoporous terbium metal-organic framework.

C. Viravaux, O. Oms, A. Dolbecq, E. Nassar, L. Busson, C. Mellot-Draznieks, R. Dessapt, H. Serier-Brault, P. Mialane.
J. Mater. Chem. **2021**, 9 (26) 8323-8328

Advancing the Anode Compartment for Energy Efficient CO₂ Reduction at Neutral pH

A. Peugeot, C. E. Creissen, M. W. Schreiber, M. Fontecave
ChemElectroChem **2021**, 8, 2726-2736

Carbon dioxide Reduction: a Bioinspired Catalysis Approach

Y. Li, M. Gomez-Mingot, T. Fogeron, M. Fontecave
Acc. Chem. Res. **2021**, 54, 4250–4261

Les scénarios énergétiques à l'épreuve du stockage des énergies intermittentes

M. Fontecave, D. Grand
C.R. Acad. Sci. **2021** 24, 331-350

High Current Density CO₂-to-CO Electroreduction on Ag-Alloyed Zn dendrites at Elevated Pressure

S. Lamaison, D. Wakerley, J. Blanchard, D. Montero, G. Rousse, D. Mercier, P. Marcus, D. Taverna, D. Giaume, V. Mougel, M. Fontecave

Joule **2020**, 4, 395-406

Carbon Nanotube supported Copper Polyphthalocyanine for Efficient and Selective Electrocatalytic CO₂ Reduction to CO

- D. Karapinar, A. Zitolo, Ngoc Tran Huan, S. Zanna, D. Taverna, L.H.G. Tizei, D. Giaume, P. Marcus, V. Mougel, M. Fontecave
ChemSusChem **2020**, 13, 173-179
- Synthetic and computational assessment of a chiral metal–organic framework catalyst for predictive asymmetric transformation.
 J. Canivet, E. Bernoud, J. Bonnefoy, A. Legrand, T. K. Todorova, E. A. Quadrelli, C. Mellot-Draznieks .
Chem. Sci. **2020**, 11, 8800-8808.
- Molecular Porous Photosystems Tailored for Long-Term Photocatalytic CO₂ Reduction.
 F. M. Wissler, M. Duguet, Q. Perrinet, A. C. Ghosh, M. Alves-Favaro, Y. Mohr, C. Lorentz, E. A. Quadrelli, R. Palkovits, D. Farrusseng, C. Mellot-Draznieks, V. De Waele, J. M. Canivet.
Angew. Chem. Int. Ed. **2020**, 59, 5116-5122 .
- Mechanistic Understanding of CO₂ Reduction Reaction (CO₂RR) Towards Multicarbon Products by Heterogeneous Copper-Based Catalysts
 T. K. Todorova, M. Schreiber, M. Fontecave
ACS Catalysis **2020**, 10, 1754-1768
- A Single Molecular Stoichiometric P-Source for Phase-Selective Synthesis of Crystalline and Amorphous Iron Phosphide Nanocatalysts
 F. D'Accriscio, E. Schrader, C. Sassoie, M. Selmane, R.F. André, S. Lamaison, D. Wakerley, M. Fontecave, V. Mougel, G. Le Corre, H. Grützmacher, C. Sanchez, S. Carencio
ChemNanoMat **2020**, 6, 1208 –1219
- A Bioinspired Molybdenum-Copper Molecular Catalyst for CO₂ Electroreduction
 A. Mouchfiq, T. K. Todorova, S. Dey, M. Fontecave, V. Mougel
Chem. Sci. **2020**, 11, 5503–5510
- Co-immobilization of a Rh catalyst and a Keggin Polyoxometalate in the UiO-67 Zr-based Metal-Organic-Framework: in Depth Structural Characterization and Photocatalytic Properties for CO₂ Reduction
 Y. Benseghir, A. Lemarchand, M. Duguet, P. Mialane, M. Gomez-Mingot, C. Roch-Marchal, T. Pino, M.-H. Ha-Thi, M. Haouas, M. Fontecave, A. Dolbecq, C. Sassoie, C. Mellot-Draznieks
J. Am. Chem. Soc. **2020**, 20, 9428-9438
- Electroreduction of CO₂ to Formate with low overpotential using Cobalt Pyridine Thiolate Complexes
 S. Dey, T. K. Todorova, M. Fontecave, V. Mougel
Angew. Chem. **2020**, 59, 15726-15733
- Solar-Driven Electrochemical CO₂ Reduction with Heterogeneous Catalysts
 C. E. Creissen, M. Fontecave
Adv. En. Mater. **2020**, 2002652
- Imidazolium and pyrrolidinium based Ionic Liquids as co-catalysts for CO₂ electroreduction in model molecular electrocatalysis
 E. Vichou, Y. Xu-Li, M. Gomez-Mingot, M. Fontecave, C. M. Sanchez-Sanchez
J. Phys. Chem. C. **2020**, 124, 23764–23772
- Immobilization of polyoxometalates in porphyrinic Zr-based Metal-Organic Frameworks: evidence for a structure-directing effect.
 M. Duguet,a, A. Lemarchand, Y. Benseghir, P. Mialane, M. Gomez-Mingot, C. Roch-Marchal, M. Haouas, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks, C. Sassoie, A. Dolbecq
Chem.Commun. **2020**, 56, 10143-10146
- Immobilization of a molecular Re complex on MOF-derived hierarchical porous carbon for CO₂ electroreduction in water/ionic liquid electrolyte.
 D. Grammatico, H. N. Tran, Y. Li, B.-L. Su, M. Fontecave
ChemSusChem **2020**, 13, 6418-6425.
- Functionalization of Carbon Nanotubes with Nickel Cyclam for the Electrochemical Reduction of CO₂
 S. Pugliese, Y. Li, H. Ngoc Tran, J. Forte, B.-L. Su, M. Fontecave

Nickel complexes based on molybdopterin-like dithiolenes: catalysts for CO₂ electroreduction

T. Fogeron, P. Retailleau, M. Gomez-Mingot, Y. Li, M. Fontecave

Organometallics **2019**, *38*, 1344-1350

Zn-Cu alloy nanofoams as efficient catalysts for CO₂ reduction to syngas mixtures with potential-independent H₂:CO ratio

S. Lamaison, D. Wakerley, D. Montero, G. Rousse, D. Taverna, D. Giaume, Tran HN, M. Fontecave, V. Mougel

ChemSusChem **2019**, *12*, 511-517

Controlling Hydrogen Evolution during CO₂ Photoreduction to Formic Acid using [Rh(bpy)(Cp*)Cl]⁺ Catalysts: A Structure-Activity Study

T. K. Todorova, Tran Ngoc Huan, X. Wang, H. Agarwala, M. Fontecave

Inorg. Chem. **2019**, *58*, 6893-6903

Low-cost high efficiency system for solar-driven conversion of CO₂ to hydrocarbons

Huan Ngoc Tran, D. Alves Dalla Corte, S. Lamaison, L. Lutz, N. Menguy, M. Foldyna, S.-H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt, F. Bella, M. Fontecave, V. Mougel.

Proc. Natl. Acad. Sci. **2019**, *116*, 9735-9740

Electroreduction of CO₂ on Single-Site Copper-Nitrogen-Doped Carbon Material: Selective Formation of Ethanol and Reversible Restructuration of the Metal Sites

D. Karapinar, Ngoc Tran Huan, N. Ranjbar Sahraie, D. W. Wakerley, N. Touati, S. Zanna, D. Taverna, L.H. Galvão Tizei, A. Zitolo, F. Jaouen, V. Mougel, M. Fontecave

Angew. Chem. **2019**, *58*, 15098-15103

Bio-inspired hydrophobicity promotes CO₂ reduction on a Cu surface

D. Wakerley, S. Lamaison, F. Ozanam, N. Menguy, D. Mercier, P. Marcus, M. Fontecave, V. Mougel

Nature Materials **2019**, *18*, 1222-1227

A bioinspired artificial [FeFe]-hydrogenase with a synthetic H-cluster

C. Papini, C. Sommer, L. Pecqueur, D. Pramanik, S. Roy, E. J. Reijerse, F. Wittkamp, U-P. Apfel, V. Artero, W. Lubitz, M. Fontecave

ACS Catal. **2019**, *9*, 4495-4501

FeNC Catalysts for CO₂ Electroreduction to CO: Effect of Nanostructured Carbon Supports

D. Karapinar, Ngoc Tran Huan, D. Giaume, N. Ranjbar, F. Jaouen, V. Mougel, M. Fontecave.

Sust. En. & Fuels **2019**, *33*, 1833-1840

Copper substituted NiTiO₃ Ilmenite type Materials for Oxygen Evolution Reaction

A. Guet, Tran Ngoc Huan, C. Payen, F. Porcher, V. Mougel, M. Fontecave, G. Corbel

ACS Appl. Mat. Int. **2019**, *11*, 31038-31048

An unprecedented {Ni₁₄SiW₉} hybrid polyoxometalate with high photocatalytic hydrogen evolution activity.

G. Paille, A. Boulmier, A. Bensaid, M. H. Ha-Thi; T. G. Tran, T. Pino, J. Marrot, E. Riviere, C. H. Hendon, O. Oms, M. Gomez-Mingot, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks, A. Dolbecq, P. Mialane.

Chem. Comm. **2019**, *55*, 29, 4166-4169

Thin Films of Fully Noble Metal-Free POM@MOF for Electrocatalytic and Photocatalytic Water Oxidation

G. Paille, M. Gomez-Mingot, C. Roch-Marchal, M. Haouas, T. Pino, M.-H. Ha-Thi, G. Landrot, P. Mialane, M. Fontecave, A. Dolbecq, C. Mellot-Draznieks

ACS Appl. Mat. Int. **2019**, *11*, 47837-47845

Photosynthèse artificielle: transformer le soleil en carburants

T. Fontecave, M. Fontecave

Bulletin de l'Union des Physiciens **2018**, *1000*, 249-260

Engineering a microbial [FeFe]-hydrogenase: do accessory clusters influence O₂ resistance and catalytic bias ?

G. Caserta, C. Papini, A. Adamska-Venkatesh, L. Pecqueur, C. Sommer, E. Reijerse, W. Lubitz, C. Gauquelin, I. Meynial-Salles, D. Pramanik, V. Artero, M. Atta, M. del Barrio, B. Faivre, V. Fourmond, C. Léger, M. Fontecave

J. Am. Chem. Soc. **2018**, 140, 5516-5526

A Bioinspired Nickel(bis-dithiolene) Complex as a Novel Homogeneous Catalyst for Carbon Dioxide Electroreduction

T. Fogeron, T. K. Todorova, J.-P. Porcher, M. Gomez-Mingot, L.-M. Chamoreau, C. Mellot-Draznieks, Y. Li, M. Fontecave

ACS Catalysis **2018**, 8, 2030-2038

Spectroscopic Investigations of a semi-synthetic [FeFe] hydrogenase with propane di-selenol as bridging ligand in the bi-nuclear subsite: comparison to the wild type and propane di-thiol variants

C. Sommer, S. Rumpel, S. Roy, V. Artero, M. Fontecave, E. Reijerse, W. Lubitz

J. Biol. Inorg. Chem. **2018**, 23, 481-491

Pyranopterin Related Dithiolene Molybdenum Complexes as Homogeneous Catalysts for CO₂ Photoreduction

T. Fogeron, P. Retailleau, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2018**, 57, 17033-17037

Novel Ni-IRMOF-74 Postsynthetically Functionalized for H₂ Storage Applications

H. Monte-Andres, G. Orcajo, C. Mellot-Draznieks, C. Martos, J. A.. Botas, G. Calleja.

J. Phys. Chem. C **2018**, 122, 49, 28123-28132

A Fully Noble Metal-Free Photosystem Based on Cobalt-Polyoxometalates Immobilized in a Porphyrinic Metal-Organic Framework for Water Oxidation. G. Paille, M. Gomez-Mingot, C. Roch-Marchal, B. Lassalle-Kaiser, P. Mialane, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks, A. Dolbecq.

J. Amer. Chem. Soc. **2018**, 140, 10, 3613-3618

Immobilization of a Full Photosystem in the Large-Pore MIL-101 Metal-Organic Framework for CO₂ reduction.

X. Wang, F. M. Wisser, J. Canivet, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks.

ChemSusChem. **2018**, 11, 8, 3315-3322

Ruthenium-Cobalt Dinuclear complexes as Photocatalysts for CO₂ reduction

X.Wang, V. Goudy, G. Genesio, J. Maynadié, D. Meyer, M. Fontecave

Chem. Commun **2017**, 53, 5040-5043

Pt Immobilization within a Tailored Porous-Organic Polymer–Graphene Composite: Opportunities in the Hydrogen Evolving Reaction

A. Soliman, T. Ngoc Huan, M. Hassan, A. Abugable, W. Elmealmey, Worood; S. Karakalos, M. Tsotsalas, M. Heinle, M. Fontecave, M. Alkordi

ACS Catalysis **2017**, 7, 7847-7854

Site-isolated manganese carbonyl on bipyridine-functionalities of periodic mesoporous organosilicas: efficient CO₂ photoreduction and detection of key reaction intermediates

X. Wang, I. Thiel, A. Fedorov, C. Copéret, V. Mougél, M. Fontecave

Chem. Sci. **2017**, 8, 8204-8213

Encoding evolution of porous solids. C. Mellot-Draznieks & A. K. Cheetham

Nature Chemistry **2017**, 9, 6-8

Maximizing the Photocatalytic Activity of Metal-Organic Frameworks with Aminated-Functionalized Linkers: Substoichiometric Effects in MIL-125-NH₂. M.B. Chambers, X. Wang, L. Ellezam, O. Ersen, M. Fontecave, C. Sanchez, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks,

J. Amer. Chem. Soc. **2017**, 139(4) 8222-8228

Dendritic Nanostructured Copper Oxide Electrocatalyst For Oxygen Evolution Reaction. T. N. Huan, G. Rousse, S. Zanna, I. T. Lucas, X. Xu, N. Menguy, V. Mougél, M. Fontecave

Angew. Chem. Int. Ed., **2017**, 56, 4792–4796

New Cobalt-Bisterpyridyl Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction. S. Aroua, T. K. Todorova, V. Mougél, P. Hommes, H.-U. Reissig, M. Fontecave

ChemCatChem, **2017**, 9(12), 2099–2105

- Synthesis, Characterisation and DFT Analysis of Bisterpyridyl-Based Molecular Cobalt Complexes. S. Aroua, T. K. Todorova, P. Hommes, L.-M. Chamoreau, H.-U. Reissig, V. Mougel, M. Fontecave
Inorg. Chem., **2017**, 56 (10), 5930-5940
- Porous dendritic copper: an electrocatalyst for highly selective CO₂ reduction to formate in water/ionic liquid electrolyte. Tran Ngoc Huan, P. Simon, G. Rousse, I. Génois, V. Artero, M. Fontecave
Chem. Sci. **2017** 8, 742-747
- The [FeFe]-hydrogenase maturation protein HydF : Structural and Functional Characterization
G. Caserta, L. Pecqueur, A. Adamska-Venkatesh, C. Papini, S. Roy, V. Artero, M. Atta, E. Reijerse, W. Lubitz, M. Fontecave
Nature Chem. Biol. **2017** , 13, 7, 779-784.
- Molecular polypyridine-based metal complexes as catalysts for the reduction of CO₂
N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang, M. Fontecave
Chem Soc. Rev. **2017** 46, 761-796
- Flexible Ligand-Based Lanthanide Three-Dimensional Metal-Organic Frameworks with Tunable Solid-State Photoluminescence and OH-Solvent-Sensing Properties. G.E. Gomez, E.V. Brusau, A.M. Kaczmarek, C. Mellot-Draznieks, J. Sacanell, G. Rousse, R. Van Deun, C. Sanchez, G.E. Narda, G.J.A.A.S. Illia.
European Journal of Inorganic Chemistry **2017**, 17, 2321-2331
- Molecular cobalt complexes with pendant amines for selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate. S. Roy, B. Sharma, J. Pecaut, P. Simon, M. Fontecave, P. Tran, E. Derat, V. Artero
J. Am. Chem. Soc. **2017**, 139, 25, 8778-8778 and 139, 10, 3685-3696
- Effects of Cations on the Structure and Electrocatalytic Response of Polyoxometalate-Based Coordination Polymers. W. Salomon, G. Paille, M. Gomez-Mingot, P. Mialane, J. Marrot, C. Roch-Marchal, G. Nocton, C. Mellot-Draznieks, M. Fontecave, A. Dolbecq
Crystal Growth & Design **2017**, 17, 1600-1609
- Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by Fe-N-C materials: a structure-selectivity study. Tran Ngoc Huan, N. Ranjbar, G. Rousse, M. Sougrati, A. Zitolo, V. Mougel, F. Jaouen, M. Fontecave
ACS Catalysis **2017**, 7(3), 1520-1525
- Rhenium complexes based on 2-pyridyl-1,2,3-triazole ligands: a new class of CO₂ reduction catalysts
H.Y.V. Ching, X. Wang, M. He, N. P. Holland, R. Guillot, C. Slim, S. Griveau, H. C. Bertrand, C. Policar, F. Bedioui, M. Fontecave
Inorg. Chem. **2017**, 56(5), 2966-2976
- The unusual ring scission of a quinoxaline-pyran-fused dithiolene system related to molybdopterin
T. Fogeron, P. Retailleau, L.-M. Chamoreau, M. Fontecave, Y. Li
Dalton Trans. **2017**, 46 (13) 4161-4164
- Reactivity of the excited states of the H-cluster of FeFe hydrogenase. M. Sensi, C. Baffert, C. Greco, G. Caserta, C. Gauquelin, L. Saujet, M. Fontecave, S. Roy, V. Artero, P. Soucaille, I. Meynial-Salles, H. Bottin, L. de Gioia, V. Fourmond, C. Léger, Luca Bertini
J. Am. Chem. Soc. **2016** , 138, 41, 13612-13618
- Cu/Cu₂O electrodes and CO₂ reduction to formic acid: Effects of organic additives on surface morphology and activity. Tran Ngoc Huan, P. Simon, A. Benayad, L. Guetaz, V. Artero, M. Fontecave
Chem. Eur. J **2016**, 22, 14029
- Synthesis and Reactivity of a Bio-inspired Dithiolene ligand and its Mo-oxo complex. J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, L.-M. Chamoreau, Yun Li , M. Fontecave
Chem. Eur. J **2016**, 22, 4447
- A simple and non-destructive method for assessing the incorporation of bipyridine dicarboxylates as linkers within metalorganic frameworks. C. H. Hendon, J. Bonnefoy, E. A. Quadrelli, J. Canivet, M.B. Chambers, G. Rousse, A. Walsh, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks

Chem. Eur. J. **2016**, 22, 3713.

Molecular Level Characterization of the Structure and Interactions in Peptide-Functionalized Metal-Organic Frameworks. T. K. Todorova, X. Rozanska, C. Gervais, A. Legrand, L.N. Ho, P. Berruyer, A. Lesage, L. Emsley, D. Farrusseng, J. Canivet, C. Mellot-Draznieks
Chemistry - A European Journal **2016**, 22, 16531-16538.

Connecting defects and amorphization in UiO-66 and MIL-140 metal-organic frameworks: a combined experimental and computational study.
TD Bennett, TK Todorova, E Baxter, DG Reid, C Gervais, B Bueken, B Van de Voorde, D De Vos, D; DA Keen, C. Mellot-Draznieks
Phys. Chem. Chem. Phys. **2016**, 18, 3, 2192-2201

Chimie bioinspirée pour l'énergie: Transformer le soleil en carburants (Bioinspired chemistry for energy means: Conversion of sun into fuels). M. Fontecave, M. Gomez-Mingot
L'Actualité Chimique **2016**, 408-409, 46

Réduction photo-catalytique de CO₂ dans des matériaux à charpentes hybrides : contrôle de l'absorption de lumière et incorporation de catalyseurs moléculaires. G. Paille, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks
L'Actualité Chimique **2016**, 408-409, 64

Artificial Hydrogenases based on Cobaloximes and Heme Oxygenase.
M. Bacchi, E. Veinberg, M. J. Field, J. Niklas, O. G. Poluektov, M. Ikeda-Saito, M. Fontecave, V. Artero
ChemPlusChem **2016**, 81, 1083

CO₂ reduction to CO in water: carbon nanotube-gold nanohybrid as a selective and efficient electrocatalyst.
Tran Ngoc Huan, P. Prakash, P. Simon, G. Rousse, X. Xiangzhen, V. Artero, E. Gravel, E. Doris, M. Fontecave
ChemSusChem **2016**, 9, 2317

Chemical assembly of multiple cofactors: the heterologously expressed multidomain [FeFe]-hydrogenase from *Megasphaera elsdenii*. G. Caserta, A. Adamska-Venkatesh, L. Pecqueur, M. Atta, V. Artero, R. Souvik, E. Reijerse, W. Lubitz, M. Fontecave
Biochim. Biophys. Acta, Bioenergetics **2016**, 1857, 1734

A Cobalt Complex with a bioinspired molybdopterin-like ligand: a Catalyst for Hydrogen Evolution
T. Fogeron, J.-P. Porcher, M. Gomez-Mingot, T. K. Todorova, L.-M. Chamoreau, C. Mellot-Draznieks, Yun Li, M. Fontecave
Dalton Trans **2016**, 45, 14754

Porous-Organic Polymers as Platforms for Heterogeneous Photochemical Catalysis. M. H. Alkordi, R. R. Haikal, X. Wang, Y. S. Hassan, M. R. Parida, M. Banavoth, O. F. Mohammed, P. J. Pellechia, Marc Fontecave
ACS Applied Materials and Interfaces **2016**, 8, 19994

Les carburants solaires: Photosynthèse artificielle et procédés électrochimiques
N. Kaeffer, N. Queyriaux, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, V. Artero
L'Actualité Chimique **2015**, 397-398, 63

Electro-assisted Reduction of CO₂ to CO and Formaldehyde by the (TOA)₆[α -SiW₁₁O₃₉Co()] Polyoxometalate. M. Girardi, S. Blanchard, S. Griveau, P. Simon, M. Fontecave, F. Bedioui, A. Proust
Eur. J. Chem. **2015**, 22, 3642

Spectroscopic identification of the bridging amine in the active site of [FeFe] hydrogenase using isotopologues of the H-cluster. A. Adamska-Venkatesh, S. Roy, J. F. Siebel, T. R. Simmons, M. Fontecave, V. Artero, E. Reijerse, W.L. Lubitz
J. Am. Chem. Soc. **2015**, 137, 12744

A bio-inspired Molybdenum Complex as a Catalyst for the Photo- and Electroreduction of Protons
J-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, E. Derat, L-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave
Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, 54, 14090

From Enzyme Maturation to Synthetic Chemistry: The case of Hydrogenases

V. Artero, G. Berggren, M. Atta, G. Caserta, S. Roy, L. Pecqueur, M. Fontecave
Accounts Chem Res. **2015**, 48, 2380

Bioinspired Tungsten Dithiolene Catalysts for Hydrogen Evolution: A Combined Electrochemical, Photochemical and Computational Study. M. Gomez-Mingot, J.-P. Porcher, T. K. Todorova, T. Fogeron, C. Mellot-Draznieks, Y. Xu-Li, M. Fontecave
J. Phys. Chem. B **2015**, 119, 13524-13533

Sustainable Chemistry for Energizing the Planet. M. Fontecave
Angew. Chem. Int Ed. **2015**, 54, 6946-6947

Versatile functionalization of carbon electrodes with a polypyridine ligand: metallation and electrocatalytic H⁺ and CO₂ reduction. N. Elgrishi, S. Griveau, M. B. Chambers, Fethi Bedioui, M. Fontecave. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2995

From molecular copper complexes to composite electrocatalytic materials for selective reduction of CO₂ to formic acid. Tran Ngoc Huan, E. S. Andreiadis, J. Heidkamp, P. Simon, E. Derat, S. Cobo, G. Royal, H. Dau, V. Artero, M. Fontecave. *J. Mat. Chem. A* **2015**, 3, 3901

Turning it off! Shutting down hydrogen evolution during homogeneous CO₂ reduction to CO by cobalt-terpyridine complexes. N. Elgrishi, M. B. Chambers, M. Fontecave.
Chem. Sci. **2015**, 6, 2522

Artificial hydrogenases: biohybrid and supramolecular systems for catalytic hydrogen production or uptake
G. Caserta, S. Roy, M. Atta, V. Artero, M. Fontecave. *Curr. Op. Chem. Biol.* **2015**, 25, 36

Artificially Maturated [FeFe] Hydrogenase from *Chlamydomonas reinhardtii*: A HYSCORE and ENDOR Study of a Non-Natural H-cluster. A. Adamska-Venkatesh, T. R. Simmons, J. Siebel, V. Artero, M. Fontecave, E. Reijerse, W. Lubitz
Phys. Chem. Chem. Phys. **2015**, 17, 5421

Photocatalytic CO₂ Reduction Utilizing Cp*Rh-based Catalysts in Solution and Heterogenized within Metal-Organic Frameworks. M. B. Chambers, X. Wang, N. Elgrishi, C. H. Hendon, A. Walsh, J. Bonnefoy, J. Canivet, E. A. Quadrelli, D. Farrusseng, C. Mellot-Draznieks, M. Fontecave.
ChemSusChem **2015**, 8, 603

Computational exploration of metal-organic frameworks: examples of advances in crystal structure predictions and electronic structure tuning. C. Mellot-Draznieks
Molecular Simulation **2015**, 41, 1422-1437

Extreme Flexibility in a Zeolitic Imidazolate Framework: Porous to Dense Phase Transition in Desolvated ZIF 4. M.T. Wharmby, S. Henke, T. D. Bennett, S. R. Bajpe, I. Schwedler, S. P. Thompson, F. Gozzo, P. Simoncic, C. Mellot-Draznieks, H. Tao, Y. Yue, A. K. Cheetham.
Angew. Chemie Int. Ed. **2015**, 4, 22, 6447-6451

Terpyridine complexes of first row transition metals and electrochemical reduction of CO₂ to CO.
N. Elgrishi, M.B. Chambers, V. Artero, M. Fontecave. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 13635-44