



# Approches photochimiques de la réactivité sous transfert électronique : des questions fondamentales à la génération de carburants solaires.

Julien Bonin

## ► To cite this version:

Julien Bonin. Approches photochimiques de la réactivité sous transfert électronique : des questions fondamentales à la génération de carburants solaires.. Chimie. Université Paris Diderot Paris 7, 2016. <tel-01340164>

**HAL Id: tel-01340164**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01340164>**

Submitted on 30 Jun 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches

Sciences, spécialité Chimie

Présenté par Julien BONIN

---

Approches photochimiques de la réactivité sous transfert électronique : des questions fondamentales à la génération de carburants solaires.

---

Soutenue le Mercredi 11 Mai 2016, devant le jury constitué de :

M<sup>me</sup> Frédérique LOISEAU, Université Grenoble-Alpes

M<sup>me</sup> Caroline MELLOTT-DRAZNIEKS, CNRS/Collège de France

M<sup>f</sup> Fabrice ODOBEL, CNRS/Université de Nantes

M<sup>f</sup> Marc ROBERT, Université Paris Diderot

M<sup>f</sup> Christophe COLBEAU-JUSTIN, Université Paris-Saclay

Présidente du jury

Rapporteuse externe

Rapporteur externe

Rapporteur interne

Examineur



*Ce qui est incompréhensible, c'est que le Monde soit compréhensible.*

Albert Einstein  
*Comment je vois le monde (1934)*

*La Science n'atteint jamais son but parce que le but n'en finit pas de se dérober - et qu'en vérité, il n'y a pas de but : la Science est une tâche infinie.*

Jean d'Ormesson  
*C'est une chose étrange à la fin que le monde (2010)*

*(...) chacun ne peut bellement exercer qu'un métier, non pas plusieurs, et celui qui tenterait de s'adonner à plusieurs échouerait en tous, de manière à n'y point acquérir de réputation.*

Platon  
*La République, Livre III (380 avant J.-C.)*

*Les cons ça ose tout, c'est même à ça qu'on les reconnaît.*

Lino Ventura *alias* Fernand Naudin  
*Les Tontons Flingueurs (1963)*

*D'oh !*

Homer J. Simpson  
*The Krusty the Clown Show (1989)*



# Sommaire

<b>Acronymes &amp; Symboles.....</b>	<b>iii</b>
<b>Chapitre 1 - Curriculum Vitæ .....</b>	<b>1</b>
1. Informations .....	1
a. Informations personnelles.....	1
b. Coordonnées professionnelles .....	1
2. Parcours académique .....	1
3. Formation universitaire .....	2
4. Production scientifique .....	2
a. Publications .....	2
b. Bibliométrie.....	4
c. <i>Peer-reviewing</i> & évaluation de projets .....	5
d. Séminaires & communications orales .....	5
e. Communications par affiche.....	5
5. Contrats & réseaux de recherche.....	6
6. Collaborations.....	6
7. Encadrement.....	6
8. Enseignement .....	7
a. Service d'enseignement à l'U.F.R. de Chimie Paris Diderot.....	7
b. Livres.....	8
9. Responsabilités collectives .....	8
<b>Chapitre 2 - Travaux Scientifiques .....</b>	<b>9</b>
1. Travaux doctoraux & postdoctoraux.....	9
a. Thèse de Doctorat.....	9
b. Postdoctorat.....	14
2. Au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire .....	15
a. Transferts couplés d'électron et de proton.....	16
i. Contexte .....	16
ii. L'oxydation du phénol dans l'eau comme modèle.....	18
iii. Transport de protons dans l'eau et relais de liaisons hydrogène.....	21
iv. L'oxydation du tryptophane au centre d'une controverse .....	21
v. Bilan .....	22
b. Catalyse de la réduction photochimique du dioxyde de carbone .....	22
i. Contexte .....	22

ii. Approche photochimique simple.....	25
iii. Approche photosensibilisée.....	28
iv. Approche photoélectrochimique .....	30
v. Bilan .....	31
3. Bibliographie.....	32
<b>Chapitres 3 - Perspectives &amp; Projets .....</b>	<b>37</b>
1. Le Soleil dans nos réservoirs .....	37
a. Carburants « solaires » ( <i>Solar Fuels</i> ) .....	37
b. De la réduction du CO <sub>2</sub> aux carburants solaires .....	38
c. Réduction indirecte (séquentielle) du CO <sub>2</sub> .....	38
d. Photolyse directe de CO <sub>2</sub> sous irradiation UV profond .....	40
e. Réduction photocatalytique de CO <sub>2</sub> sous irradiation UV .....	41
f. L'eau comme source d'atomes d'hydrogène.....	43
g. La sélectivité en question .....	45
h. Les défis auxquels nous nous attaquons.....	45
2. Réduction photochimique moléculaire du CO <sub>2</sub> avec des composés au fer dans l'eau .....	45
a. Porphyrines de fer hydrosolubles .....	46
b. Donneurs d'électrons sacrificiels et photosensibilisateurs dans l'eau.....	47
c. Exploration d'autres catalyseurs moléculaires de métaux abondants.....	48
3. Couplage oxyde semi-conducteur (SC) et catalyseur moléculaire .....	50
a. Contexte.....	50
b. Photocatalyse redox avec des SC.....	50
c. L'étude préalable de la photoélectrode en <i>p</i> -Si .....	52
d. Choix d'un oxyde SC à base de métal non noble.....	53
e. Stratégies homogène <i>vs.</i> hétérogène.....	55
f. Travaux préparatoires.....	56
i. Caractérisations des substrats conducteurs ITO et FTO.....	56
ii. Méthodes de préparation en couches minces .....	56
iii. Effets de recuit.....	58
iv. Evaluation de gap optique par la méthode de Tauc .....	59
v. Synthèse d'une porphyrine portant un groupe d'ancrage phosphonate .....	60
4. Au-delà de CO ?.....	60
5. Bibliographie.....	61
<b>Chapitre 4 - Publications représentatives.....</b>	<b>67</b>

## Acronymes & Symboles

9CNA	9-Cyanoanthracène
ACN	Acétonitrile
APTAB	Bromure de 3-(9-anthracène)propyltriméthylammonium
CAT	5,10,15,20-bis(2',6'-dihydroxy-phényl)-10,20-bis(pentafluorophényl)-porphyrine de fer (III)
CB	<i>Conduction Band</i> ou bande de conduction (pour un semi-conducteur)
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> ou dispositif à transfert de charge
CPET	<i>Concerted Proton-Electron Transfer</i> ou transfert concerté électron-proton
DIPEA	N,N-diisopropyléthylamine
DMF	Diméthylformamide
ECS	Electrode au Calomel Saturée
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
EPT	<i>Electron-Proton Transfer</i>
FCAT	5,15-bis(2',6'-dihydroxy-phényl)-10,20-bis(pentafluorophényl)-porphyrine de fer (III)
FeTNT	5,10,15,20-tétra(4'-N,N,N-triméthylanilinium)-porphyrine de fer(III)
TPP	5,10,15,20-tétrakis(2',6'-dihydroxyphényl)-21H,23H-porphyrine de fer (III)
FTO	<i>Fluorine-doped Tin Oxide</i> ou oxyde d'étain dopé au fluor
GC	<i>Gas Chromatography</i> ou chromatographie en phase gazeuse
IF	<i>Impact Factor</i> ou facteur d'impact (publication scientifique)
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> ou oxyde d'indium dopé à l'étain
M	Mol L <sup>-1</sup>
MV	Méthylviologène ou 1,1'-Diméthyl-4,4'-bipyridinium
NP(s)	Nanoparticule(s)
ns	nanoseconde
PCET	<i>Proton-Coupled Electron Transfer</i> ou transfert couplé électron-proton
PET	<i>Proton-Electron Transfer</i>
ps	picoseconde
Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	Chlorure de tris(bipyridine)ruthénium(II)
SC	Semi-conducteur / semi-conductrice
TEA	Triéthylamine
TEOA	Triéthanolamine
TFE	Trifluoroéthanol
TOF	<i>Turnover Frequency</i> ou fréquence de cycles
TON	<i>Turnover Number</i> ou nombre de cycles
VB	<i>Valence Band</i> ou bande de valence (pour un semi-conducteur)



# Chapitre 1. Curriculum Vitæ

## 1. Informations

### a. Informations personnelles

Né le 24 Mai 1979, à Villiers-le-Bel (Val d'Oise).

Nationalité Française.

Marié, deux enfants (2011, 2014).

### b. Coordonnées professionnelles

Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire – UMR CNRS 7591

Université Paris Diderot

U.F.R. de Chimie, Bâtiment Lavoisier, bureau 748

15 Rue Jean-Antoine de Baïf, Case courrier 7107

75205 Paris Cedex 13

France

Tél. : 01 57 27 87 93, Fax : 01 57 27 87 88

Mèl : [julien.bonin@univ-paris-diderot.fr](mailto:julien.bonin@univ-paris-diderot.fr)

Web : <http://www.lemp7.cnrs.fr/>

[http://www.researchgate.net/profile/Julien\\_Bonin](http://www.researchgate.net/profile/Julien_Bonin)

## 2. Parcours académique

*Qualifié aux fonctions de Maître de Conférences en sections CNU 31 et 32.*

### 2013 : Prime d'Excellence Scientifique

#### 10 - 25 Juin 2012 : Chercheur invité

Instituto de Investigaciones en Fisico-química, équipe de la Prof. Alicia Peñéñory, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentine.

#### 11 - 14 Décembre 2011 : Chercheur invité

Department of Photochemistry & Molecular Science, Ångström Laboratory, équipe du Prof. Leif Hammarström, Uppsala University, Uppsala, Suède.

#### 3 Mai - 25 Juin 2010 : Chercheur invité

Department of Chemistry, équipe du Prof. Daniel G. Nocera, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (MA), Etats-Unis.

#### Depuis Sept. 2006 : Maître de Conférences, Classe *Normale*, section CNU 32

Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire - UMR 7591, U.F.R. de Chimie, Université Paris Diderot.

Equipe « Transferts d'électrons et bouleversements moléculaires » dirigée par Prof. Marc Robert.

#### Oct. 2005 - Août 2006 : Postdoctoral Research Associate

Radiation Laboratory, équipe du Prof. David M. Bartels, University of Notre Dame, South Bend (IN), Etats-Unis. Thème : « Réactivité du radical •OH dans l'eau supercritique ».

### 3. Formation universitaire

2002 - 2005 : Thèse de Doctorat, Mention *Très Honorable*, soutenue le 23/09/2005.

Laboratoire de Chimie Physique - UMR 8000, Université Paris-Sud 11

« Solvatation de l'électron dans des solutions aqueuses et dans des alcools : étude par spectroscopie d'absorption femtoseconde », Directeur de thèse : Prof. Mehran Mostafavi.

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010713>

2001 - 2002 : D.E.A. de Physicochimie Moléculaire, Université Paris-Sud 11, Mention *Assez Bien*.

Stage de Janvier à Juillet 2002 au Laboratoire de Chimie Physique, Dir. M. Mostafavi.

« Formation et réactivité de la paire électron – magnésium dans le THF »

2000 - 2001 : Maîtrise de Sciences Physiques option Chimie, Université de Cergy-Pontoise, Mention *Assez Bien*.

Stage d'Avril à Juillet 2001, Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay, Dir. François Boué.

« Interactions polyélectrolytes – protéines : étude par diffusion de neutrons aux petits angles »

1999 - 2000 : Licence de Sciences Physiques option Chimie, Université de Cergy-Pontoise.

1997 - 1999 : D.E.U.G. Sciences de la Matière option Physique-Chimie, Université de Cergy-Pontoise.

### 4. Production scientifique

#### a. Publications (revues internationales à comité de lecture)

\* = *corresponding author(s)*

- P23.** *Molecular Catalysis of the Electrochemical and Photochemical Reduction of CO<sub>2</sub> with Fe and Co Based Complexes. Recent advances*  
J. Bonin, A. Maurin and M. Robert\*, *Coord. Chem. Rev.*, à paraître, **2016**.
- P22.** *Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution from Nickel Quinolinethiolate Complexes under Visible Light Irradiation*  
H. Rao, W.-Q. Yu, H.-Q. Zheng, J. Bonin,\* Y.-T. Fan,\* H.-W. Hou, *J. Power Sources* 324, 253-60, **2016**.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.095>
- P21.** *Molecular Catalysis of the Electrochemical and Photochemical Reduction of CO<sub>2</sub> with Earth Abundant Metal Complexes. Selective Production of CO vs. HCOOH by Switching of the Metal Center*  
L. Chen, Z. Guo, X.-G. Wei, C. Gallenkamp, J. Bonin, E. Anxolabéhère-Mallart, K.-C. Lau, T.-C. Lau\* and M. Robert\*, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (34), 10918-21, **2015**.  
<http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b06535>
- P20.** *Photoremoval of Protecting Groups: Mechanistic Aspects of 1,3-Dithiane Conversion to a Carbonyl Group*  
G. Oksdath-Mansilla, V. Hajj, D. M. Andrada, J. E. Argüello, J. Bonin, M. Robert,\* and A. B. Peñenory\*, *J. Org. Chem.* 8 (5), 2733-9, **2015**.  
<http://dx.doi.org/10.1021/jo502953t>
- P19.** *Selective and Efficient Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to CO Using Visible Light and an Iron Based Homogeneous Catalyst*  
J. Bonin,\* M. Robert\* and M. Routier, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (48), 16768-71, **2014**.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja510290t>
- P18.** *Homogeneous Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CO Using Iron(0) Porphyrin Catalysts: Mechanism and Intrinsic Limitations*  
J. Bonin,\* M. Chaussemier, M. Robert\* and M. Routier, *ChemCatChem* 6 (11), 3200-7, **2014**.  
<http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201402515>
- P17.** *Proton-Coupled Electron Transfers: pH-Dependent Driving Forces? Fundamentals and Artifacts*  
J. Bonin, C. Costentin, M. Robert, M. Routier and J.-M. Savéant\*, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (38), 14359-66, **2013**.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja406712c>
- P16.** *Transient Absorption Spectroscopy Studies of Proton-Coupled Electron Transfers*  
J. Bonin\* and M. Routier, *Artificial Photosynthesis* 1, 6-15, **2013**.

- <http://dx.doi.org/10.2478/artph-2013-0002>
- P15.** *Hydrogen-Bond Relays in Concerted Proton-Electron Transfers*  
J. Bonin, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant\* and C. Tard, *Acc. Chem. Res.* 45 (3), 372-81, **2012**.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ar200132f>
- P14.** *Photoinduced Proton-Coupled Electron Transfers in Biorelevant Phenolic Systems*  
J. Bonin\* and M. Robert\*, *Photochem. Photobiol.* 87 (6), 1190-203, **2011**.  
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-1097.2011.00996.x>
- P13.** *Pyridine as Proton Acceptor in the Concerted Proton Electron Transfer Oxidation of Phenol*  
J. Bonin, C. Costentin, M. Robert and J.-M. Savéant\*, *Org. Biomol. Chem.* 9 (11), 4064-69, **2011**.  
<http://dx.doi.org/10.1039/c1ob05090g>
- P12.** *Water (in Water) as an Intrinsically Efficient Proton Acceptor in Concerted Proton Electron Transfers*  
J. Bonin, C. Costentin, C. Louault, M. Robert and J.-M. Savéant\*, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (17), 6668-74, **2011**.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja110935c>
- P11.** *Intrinsic Reactivity and Driving Force Dependence in Concerted Proton-Electron Transfers to Water Illustrated by Phenol Oxidation*  
J. Bonin, C. Costentin, C. Louault, M. Rober, M. Routier and J.-M. Savéant\*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107 (8), 3367-72, **2010**.  
<http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0914693107>
- P10.** *Photoinduced Reductive Cleavage of Some Chlorobenzyllic Compounds. New Insights from Comparison with Electrochemically Induced Reactions*  
J. Bonin\*, C. Costentin, M. Mahet, J.-B. Mulon and M. Robert\*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (44), 10275-80, **2009**.  
<http://dx.doi.org/10.1039/b911932a>
- P9.** *Comparison of Solvation Dynamics of Electrons in Four Polyols*  
I. Lampre, P. Pernot, J. Bonin and M. Mostafavi\*, *Radiat. Phys. Chem.* 77 (10-12), 1183-89, **2008**.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2008.05.040>
- P8.** *Formation and solvation dynamics of electrons in polyols*  
I. Lampre, J. Bonin, B. Soroushian, P. Pernot and M. Mostafavi\*, *J. Mol. Liq.* 141 (3), 124-29, **2008**.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2008.01.017>
- P7.** *Solvation Dynamics of Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. III. Glycerol*  
J. Bonin, I. Lampre, P. Pernot, and M. Mostafavi\*, *J. Phys. Chem. A* 112 (9), 1880-86, **2008**.  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp710203v>
- P6.** *Solvation Dynamics of Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. II. Propanediols*  
J. Bonin, I. Lampre, P. Pernot, and M. Mostafavi\*, *J. Phys. Chem. A* 111 (23), 4902-13, **2007**.  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp068323q>
- P5.** *Reaction of the Hydroxyl Radical with Phenol up to Supercritical Conditions*  
J. Bonin, I. Janik, D. Janik and D. M. Bartels\*, *J. Phys. Chem. A* 111 (10), 1869-78, **2007**.  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp0665325>
- P4.** *Solvation Dynamics of Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. I. Ethylene Glycol*  
B. Soroushian, I. Lampre, J. Bonin, P. Pernot, S. Pommeret and M. Mostafavi\*, *J. Phys. Chem. A* 110 (5), 1705-17, **2006**.  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp0540149>
- P3.** *Absorption Spectrum of the Hydrated Electron Paired with Nonreactive Metal Cations*  
J. Bonin, I. Lampre, and M. Mostafavi\*, *Radiat. Phys. Chem.* 74 (5), 288-96, **2005**.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.03.016>
- P2.** *First Observation of Electron Paired with Divalent and Trivalent Nonreactive Metal Cations in Water*  
J. Bonin, I. Lampre, B. Soroushian and M. Mostafavi\*, *J. Phys. Chem. A* 108 (33), 6817-19, **2004**.

<http://dx.doi.org/10.1021/jp047492c>

- P1.** *Solvated Electron Pairing with Earth Alkaline Metals in THF 2. Reactivity of the (Mg<sup>II</sup>, e<sub>s</sub><sup>-</sup>) Pair with Aromatics and Halogenated Hydrocarbon Compounds*

F. Renou, P. Pernot, J. Bonin, I. Lampre and M. Mostafavi\*, *J. Phys. Chem. A* 107 (34), 6587-93, 2003.

<http://dx.doi.org/10.1021/jp034290s>

## b. Bibliométrie

Sources : (a) *Web of Science* et (b) *Google Scholar*, au 1<sup>er</sup> Juin 2016.

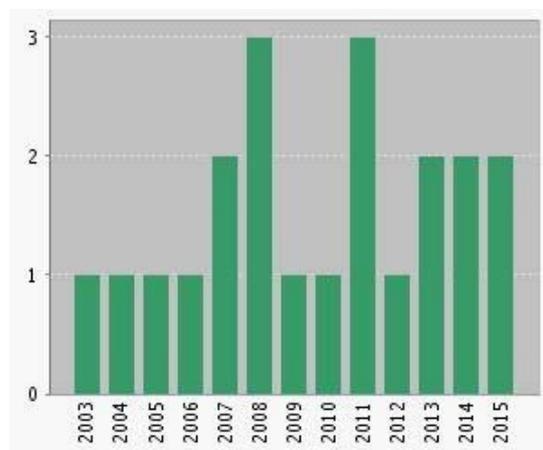
Nombre de citations (a-b) : 354 (326 sans autocitation)

Nombre d'articles citants<sup>(a)</sup> : 254 (238 sans autocitation)

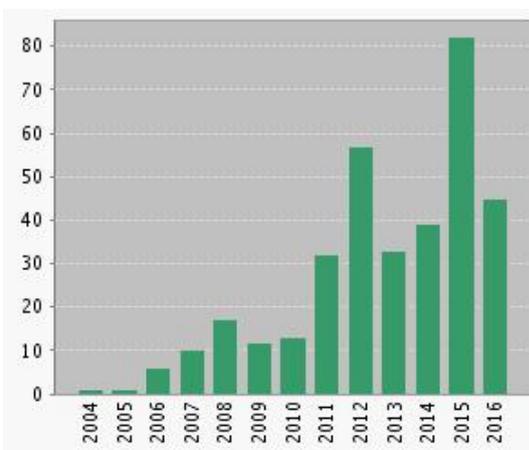
Facteur  $h = 12^{(a)} - 13^{(b)}$

Facteur  $i10$  (nombre d'articles cités au moins 10 fois) = 14

Facteur  $m$  ( $h$  / nombre d'années depuis la première publication - 2003) = 1.



Nombre de publications par année<sup>(a)</sup>



Nombre de citations par année<sup>(a)</sup>

Journal	IF 2014	Publications	Citations	Nb citations / an
<i>Acc. Chem. Res.</i>	22,32	1 (P15)	27	5,4
<i>Coord. Chem Rev.</i>	12,24	1 (P23)	NA*	NA*
<i>J. Am. Chem. Soc.</i>	12,11	4 (P12/17/19/21)	47/12/23/9	7,8/3,0/7,7/4,5
<i>PNAS</i>	9,67	1 (P11)	50	7,1
<i>J. Power Sources</i>	6,21	1 (P22)	NA*	NA*
<i>J. Org. Chem.</i>	4,72	1 (P20)	1*	NA*
<i>ChemCatChem</i>	4,56	1 (P18)	12	4,0
<i>PCCP</i>	4,49	1 (P10)	2	0,3
<i>Org. Biomol. Chem.</i>	3,56	1 (P13)	21	3,5
<i>J. Phys. Chem. A</i>	2,69	6 (P1/2/4/5/6/7)	16/7/22/38/13/11	1,1/0,6/2,0/3,8/1,3/1,2
<i>J. Mol. Liq.</i>	2,51	1 (P8)	6	0,7
<i>Photochem. Photobiol.</i>	2,27	1 (P14)	14	2,3
<i>Radiat. Phys. Chem.</i>	1,38	2 (P3/9)	14/3	1,2/0,3
<i>Artif. Photosynth.</i>	NA	1 (P16)	6	1,5
<b>Total</b>		<b>23</b>	<b>354</b>	
<b>Moyennes</b>	<b>6,4 / pub</b>	<b>2,1 / an</b>	<b>16,9 / pub</b>	<b>32,2 / an</b>

\* : ces publications étant très récentes, le nombre de citations reporté dans les bases de données est peu significatif.

### c. Peer-reviewing & évaluation de projets

Je suis régulièrement sollicité afin d'évaluer des publications pour *The Journal of Chemical Physics*, *The Journal of the American Chemical Society*, *ChemCatChem*, *Physical Chemistry Chemical Physics* et *Journal of Catalysis*, ainsi que pour des projets auprès de l'Agence Nationale de la Recherche et du *Department of Energy* américain.

### d. Séminaires (S) & Communications Orales (CO)

La liste ci-dessous ne mentionne que les présentations réalisées en personne.

- SC14.** *Activation électrochimique et photochimique de petites molécules : réduction de l'eau, des protons et du dioxyde de carbone par catalyse moléculaire* (CO)  
Colloque du GDR *Solar Fuels*, Strasbourg, Mai **2016**.
- SC13.** *Towards Solar Fuels: Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with Abundant Compounds* (CO)  
Zing Conference on *Carbon Dioxide Catalysis*, Albufeira, Portugal, Avril **2016**.
- SC12.** *Clean Solar Fuels Generation* (CO)  
3<sup>rd</sup> Workshop Seoul National Univ. – Univ. Paris Diderot, *Chemistry and Life*, Paris, Novembre **2015**.
- SC11.** *Visible Light Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CO with Abundant Compounds* (CO)  
Congrès SCF'15 *Chimie et Transition Energétique*, Lille, Juillet **2015**.
- SC10.** *Photochemical and Photoelectrochemical Catalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with Iron(0) Porphyrins* (CO)  
PHOTO4E *Photocatalysis for Energy*, Lyon, Octobre **2014**.
- SC9.** *Photochemistry of Proton-Coupled Electron Transfers* (S)  
Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, Juin **2012**.
- SC8.** *The Special Character of Water in Proton-Coupled Electron Transfers... in Water* (CO)  
ISACS4 Symposium: *Challenges in Renewable Energy*, Boston, USA, Juillet **2011**.
- SC7.** *Étude photochimique des transferts couplés d'électrons et de protons dans les systèmes phénoliques* (S)  
Séminaire SCAN, U.F.R. de Chimie, Université Paris Diderot, Novembre **2010**.
- SC6.** *Proton-Coupled Electron Transfers Explored Through Phenol Model Chemistry* (S)  
Massachusetts Institute of Technology, USA, Juin **2010**.
- SC5.** *Photochemical Approach of the Proton-Coupled Oxidation of Phenol* (S)  
University of Notre Dame, USA, Juin **2010**.
- SC4.** *Absorption Spectrum of the Solvated Electron Paired with Nonreactive Metal Cations* (CO)  
European Young Investigator Conference, Gniezno, Pologne, Juin **2005**.
- SC3.** *Effect of Nonreactive Metal Cations on the Absorption Spectrum of the Hydrated Electron* (CO)  
Gordon Research Conference on *Radiation Chemistry*, Waterville, USA, Juillet **2004**.
- SC2.** *Effet de cations métalliques sur le spectre d'absorption de l'électron hydraté* (CO)  
12<sup>èmes</sup> Journées d'Etude de la Chimie sous Rayonnement, Strasbourg, Juin **2004**.
- SC1.** *Photolyse de solutions aqueuses de sels chlorés à haute concentration : effets sur le spectre d'absorption de l'électron hydraté* (CO)  
Journée de l'Ecole Doctorale de Physicochimie du Sud de Paris, Université Paris-Sud 11, Janvier **2004**.

### e. Communications par affiche

La liste ci-dessous ne mentionne que les affiches présentées en personne.

- A8.** *Réduction photoélectrochimique du dioxyde de carbone sous lumière visible à l'aide de catalyseurs à base de fer et d'oxydes métalliques semi-conducteurs*  
Colloque du Défi ENRS 2015, Paris, Mars **2015**.

- A7.** *Photoinduced Proton-Coupled Oxidation of Phenol in Water*  
1<sup>st</sup> International Conference on *Proton-Coupled Electron Transfers*, Richelieu, Octobre **2011**.
- A6.** *Photoinduced Proton-Coupled Oxidation of Phenol in Water*  
Gordon Research Conference on *Photochemistry*, Easton, USA, Juillet **2011**.
- A5.** *Effets de solvant dans le mécanisme de déhalogénéation photoinduite de composés benzylés*  
14<sup>èmes</sup> Journées d'Etude de la Chimie sous Rayonnement, Giens, Mai **2008**.
- A4.** *Dynamique de solvation de l'électron dans le glycérol*  
14<sup>èmes</sup> Journées d'Etude de la Chimie sous Rayonnement, Giens, Mai **2008**.
- A3.** *Reaction of the Hydroxyl Radical with Phenol Systems in Water up to Supercritical Conditions*  
Gordon Research Conference on *Radiation Chemistry*, Waterville, USA, Juillet **2006**.
- A2.** *Electron Pairing with Divalent and Trivalent Nonreactive Metal Cations: an Absorption Spectrum Study*  
International Conference on *Transient Structure in Dense Media*, Paris, Mars **2005**.
- A1.** *Solvated Electron Pairing with Divalent Magnesium in THF: Formation and Reactivity*  
ESF Summer School *Fast and Ultrafast Processes*, Vilamoura, Portugal, Juin **2003**.

## 5. Contrats & réseaux de recherche

- 2016-...** - Correspondant LEM auprès du GDR « Solar Fuels » (en cours de création).
- 2014-2015\*** - Porteur d'un projet CNRS - Défi ENRS « Emergence CO<sub>2</sub> » (11,6 + 10\* k€) : *Réduction photoélectrochimique du dioxyde de carbone sous lumière visible à l'aide de catalyseurs à base de fer et d'oxydes métalliques semi-conducteurs*. (\* projet exceptionnellement prolongé en 2015 sur proposition du Comité Scientifique du Défi ENRS).
- 2011-2013** - Partenaire d'un programme de coopération ECOS-Sud, Universidad Nacional de Córdoba, Argentine.
- 2010-2014** - Partenaire (40 %) de l'ANR Programme Blanc « Take Care » (ANR-10-BLAN-0808, coord. M. Robert). *Transfert et transport couplés d'électron et de proton dans des systèmes biomimétiques*.
- 2007-2010** - Partenaire (20 %) de l'ANR Programme Blanc « Protocole » (ANR-07-BLAN-0280, coord. M. Robert). *Approches électrochimiques des transferts concertés électron-proton d'intérêt biologique*.

## 6. Collaborations

Pr. A. B. Peññory, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentine.

Pr. Tai-Chu Lau, Institute of Molecular Functional Materials, Department of Biology and Chemistry, City University of Hong Kong, Chine.

Dr. Guillaume Izzet, équipe « édifices polymétalliques » E-POM, Institut Parisien de Chimie Moléculaire UMR CNRS 8232, Université Pierre et Marie Curie, France.

## 7. Encadrement

**2015-2018** - Encadrement de la thèse de M<sup>r</sup> Heng RAO, financement du China Scholarship Council (CSC), « Réduction Photochimique du CO<sub>2</sub> à l'aide de Complexes Moléculaires »

**2011-2014** - Co-encadrement à 50 % (avec Marc ROBERT, arrêté n° 2011-23 de Conseil Scientifique de l'Université) de la thèse de M<sup>lle</sup> Mathilde ROUTIER (financement spécifique pour normalien de PENS Cachan).

« Catalyse Photochimique de la Réduction du Dioxyde de Carbone par des Porphyrines de Fer »  
Soutenue le 09/07/2014, mention *Très Honorable*. Publications P16 à P19.

Aujourd'hui professeure agrégée détachée à « Science à l'Ecole ».

### Stages

Encadrement d'un ATER (2006/P10), un stage de M2 (2016), trois stages de M1 (2010/P11, 2013/P18, 2014) et encadrement ou co-encadrement de plusieurs stages de L3.

## 8. Enseignement

### a. Services d'enseignement à l'UFR de Chimie Paris-Diderot

Le tableau suivant récapitule mes états de services depuis ma prise de poste en Septembre 2006.

Année	CM	TD	TP	Hors maquette‡	Décharges§	Total (eqTD)
2015-2016	48	48	48		34	202
2014-2015	45	38	48		34	187,5
2013-2014	20	70	72		34	206
2012-2013	20	68	72	10	34	214
2011-2012	26	94	72	21		226
2010-2011	20	103	60	21		214
2009-2010	12	104	48	20		190
2008-2009	/	140	60			200
2007-2008	/	122	84			206
2006-2007†	/	96	48			144
<b>Moyenne (hors 2006-2007)</b>						<b>205,4</b>

† : L'année de mon installation, j'ai bénéficié d'un service réduit.

‡ : Colles, salons, visites, entretiens lycéens, etc.

§ : Pour responsabilités pédagogiques et de formation.

Mon service d'enseignement a toujours été, par choix, centré sur le premier cycle universitaire. Lors de mes quatre premières années, mon service a été partagé entre le Premier Cycle des Etudes de Médecine (PCEM devenu PAES puis PACES) et la Licence de Chimie. Ensuite, j'ai consacré l'intégralité de mon service aux trois premières années de la Licence de Chimie, ayant (ou ayant eu) la responsabilité de plusieurs Unités d'Enseignements, comme « Projet Professionnel Personnel » (L2, 2009-2012) ou « Projet Expérimental de Chimie » (L2, depuis 2011). J'anime également depuis 2007 une UE Libre (« Petits Meurtres entre Atomes ») à destination de toutes les filières (hors Chimie) de l'Université, dans laquelle j'ai accueilli des étudiants de Lettres, d'Histoire, de Géographie, d'Informatique, de Langues, de Cinéma... Enfin, j'ai dernièrement pris la responsabilité de l'UE « Laser Chemistry » du Master 2 *Frontiers in Chemistry*.

En 2012, j'ai endossé la responsabilité pédagogique de la Licence de Chimie en prévision du changement de sa maquette pour la période 2014-2018, maquette que j'ai donc contribué à mettre en

place. Cette responsabilité me conduit à participer aux jurys de semestres, d'années et de diplômes, ainsi qu'aux commissions pédagogiques et de suivi liées à la Licence et aux événements tels que le salon APB.

### **b. Livres**

- L6.** D. Marchal, A. Attouche, N. T. Ha Duong, J. Bonin, « Annales de Chimie »  
Collection PACES, Editions Ellipses, ISBN 2-3400-0252-4, Octobre **2014**.
- L5.** J. Bonin, D. Marchal, « Annales de Chimie Générale »  
Collection PACES, Editions Ellipses, ISBN 2-7298-8134-4, Juillet **2013**.
- L4.** J. Bonin, D. Marchal, « UE1 : Chimie Générale »  
Collection La PACES en QCM, Editions Ellipses, ISBN 2-7298-6511-5, Juin **2011**.
- L3.** J. Bonin, D. Marchal, « La Chimie Générale en 1001 QCM » (2<sup>ème</sup> édition)  
Collection PAES, Editions Ellipses, ISBN 2-7298-5684-7, Juin **2010**.
- L2.** J. Bonin, D. Marchal, « La Chimie Générale en 1001 QCM » (1<sup>ère</sup> édition, épuisée)  
Collection PCEM, Editions Ellipses, ISBN 2-729838-19-5, Avril **2008**.
- L1.** J. Bonin, R. Atlani, « Rayonnements Ionisants : des principes physiques à la médecine nucléaire »  
Collection Cahiers du PCEM, Editions Robert Atlani, ISBN 2-907283-52-9, Septembre **2007**.

## **9. Responsabilités collectives**

### **Depuis 2012**

Responsable Pédagogique de la Licence de Chimie

Membre de la Commission de Suivi du Département Sciences Exactes

### **2012-2015**

Membre de la Commission Pédagogique de l'UFR de Chimie

### **2012-2014**

Editorial Advisory Board, Artificial Photosynthesis (Open Access Journal)

### **2011**

Membre du comité d'organisation de la conférence internationale « PCET 2011 : *From Biology To Catalysis* » (Octobre 2011, France, 102 participants, 50 % hors Europe)

### **2007-2015**

Membre élu, collège B, du Conseil de l'U.F.R. de Chimie

### **2003-2005**

Membre élu, collège Doctorants, du Conseil du Laboratoire de Chimie Physique

## Chapitre 2 – Travaux scientifiques

### 1. Travaux doctoraux & postdoctoraux

Mes travaux de recherche doctoraux et postdoctoraux ont été essentiellement consacrés à l'étude des espèces primaires (ions, radicaux) issues de l'irradiation d'un milieu liquide, que ce soit par des impulsions laser ou par des électrons accélérés. Mon travail de thèse a en particulier été dédié à l'étude de l'électron dit « solvaté », espèce à courte durée de vie mais ayant une chimie complexe. Alternant entre les solvants polaires et peu polaires (eau, alcools, éther), les techniques optiques ultrarapides (montage d'absorption transitoire à l'échelle femtoseconde) ou les particules accélérées (accélérateurs linéaires d'électron à l'échelle nanoseconde), ces travaux ont été, pour une grande part, expérimentaux, notamment à travers le développement et l'optimisation d'outils et de montages. Sur ce même plan expérimental, j'ai également acquis une expérience des hautes températures et hautes pressions grâce à mon postdoctorat. Par ailleurs, l'exploitation des données alors recueillies m'a amenée à utiliser des procédures de traitement de données (modèles cinétiques à équations différentielles multiples) ainsi que des modèles de chimie théorique (inférence Bayésienne, méthode de Monte Carlo par chaîne de Markov).

#### a. Thèse de Doctorat

*Solvation de l'électron dans des solutions aqueuses et dans des alcools : étude par spectroscopie d'absorption femtoseconde*

Mention Très Honorable. Soutenue le 23 Septembre 2005, devant le jury composé de :

Christiane Alba-Simionesco, présidente, Université Paris-Sud 11

Daniel Houde, rapporteur, Université de Sherbrooke, Canada

Jean-Pierre Huvenne, examinateur, Université Lille 1

Jean-Claude Mialocq, rapporteur, CEA Saclay

Mehran Mostafavi, directeur de thèse, Université Paris-Sud 11

Fort de ma première approche en D.E.A. et du temps consacré au développement du montage expérimental de spectroscopie laser résolue en temps (montage « pompe-sonde »), mon travail de thèse a été entièrement consacré à la réalisation d'expériences avec cet outil. De longs mois ont été dévolus à la mise au point et à l'optimisation de ce système pointu, notamment afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, d'élaborer une sonde de lumière blanche (*white-light continuum*), de développer un programme d'acquisition et une méthodologie expérimentale fiables.

La première partie de mon travail, dans la continuité de celui réalisé en D.E.A. sur les paires électron solvaté – cation (P1), a été d'étudier l'influence de l'appariement de l'électron solvaté avec un cation non réductible sur le spectre d'absorption optique de l'électron solvaté (P2-3).

Ces travaux ont été réalisés dans l'eau, avec dix cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) et deux contre-ions ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{ClO}_4^-$ ) différents, permettant d'explorer les effets de charge (et densité de charge) et de taille en particulier. Ces différents cations ne sont en effet pas réduits par l'électron solvaté de par leurs potentiels standards (que nous avons par ailleurs estimé) inférieurs à celui de l'électron ( $E^\circ = -2,8 \text{ V vs. ENH}$ ). L'une des principale observation, obtenue à l'aide du montage d'absorption transitoire à l'échelle femtoseconde, est le déplacement continu de la bande d'absorption de l'électron solvaté (thermalisé après quelques dizaines de ps) vers les courtes longueurs d'onde (hautes énergies), d'autant plus important que la concentration en cation était forte et que sa charge était grande (fig. 2-1).

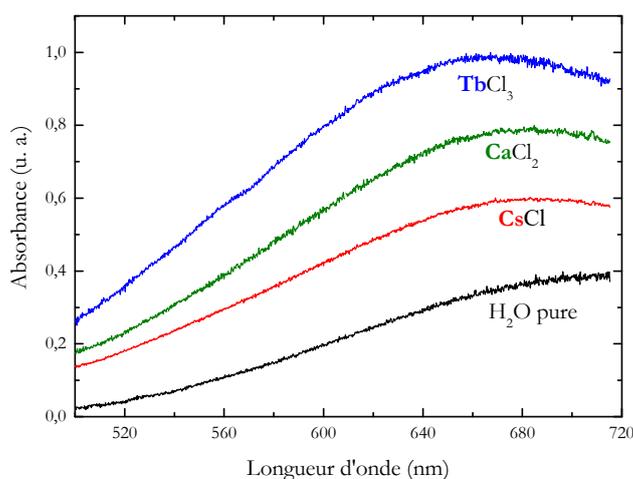


Figure 2-1. Spectres d'absorption de l'électron solvaté à 10 °C dans l'eau pure et dans des solutions aqueuses à 5 mol kg<sup>-1</sup> de chlorure de cation monovalent (Cs), divalent (Ca) et 4 mol kg<sup>-1</sup> de chlorure de cation trivalent (Tb).

J'ai également pu constater que ce déplacement se réalisait avec un maintien de la forme du spectre (relié à la force d'oscillateur du spectre, sujet alors très débattu dans la littérature), indiquant que le déplacement était bien celui d'une bande d'absorption unique, celle de l'électron solvaté. J'ai en outre pu mettre en évidence le rôle du contre-ion (fig. 2-2) : en effet, pour un même cation à une même concentration, le sel de perchlorate induit un déplacement de la bande d'absorption plus important que celui induit par le sel de chlorure. Ceci peut s'expliquer par une plus grande dissociation du sel de perchlorate par rapport au chlorure, induisant ainsi un plus faible écrantage de la charge positive du cation envers l'électron. Ces résultats ont donc montré le caractère purement électrostatique de l'interaction cation - électron et ont donc été interprétés en termes de caractéristiques des cations (densité de charge) mais aussi des contre-ions (dissociation, écrantage).

Toutes les données acquises lors de ces expériences, qui ont été les premières réalisées dans le cas des cations divalents et trivalent, ont participé au développement de calculs théoriques sur l'interaction électron solvaté - cation qui ont fait l'objet de nombreux travaux au Laboratoire de Chimie Physique, impliquant plusieurs équipes et débordant le cadre de ma thèse.<sup>(1)</sup> Ces résultats ont abouti à deux publications (P2-3) et à plusieurs communications orales ou par affiche (SC1-4, A1-2).

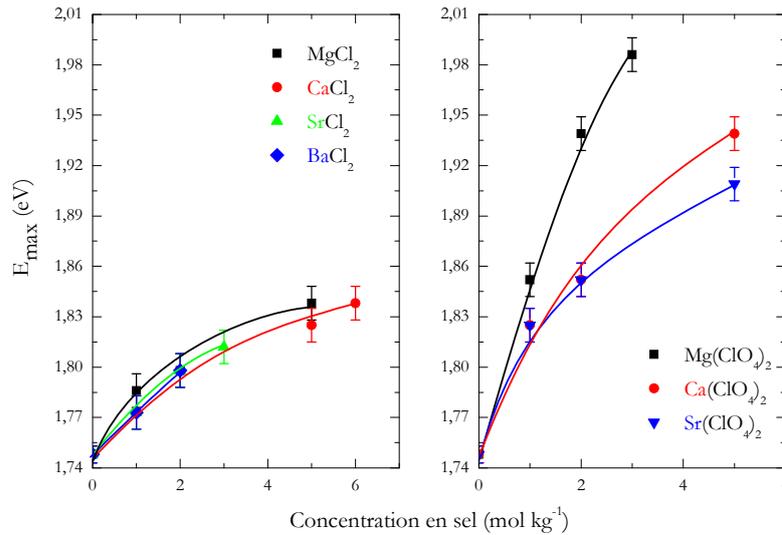


Figure 2-2. Position du maximum du spectre d'absorption de l'électron solvâté dans l'eau (en eV) en fonction de la concentration en sel de métal divalent.

La seconde partie de mon travail de thèse en représente la majeure partie, et concerne l'étude de la dynamique de solvatation de l'électron dans les alcools. Le but était d'évaluer l'influence de la longueur de la chaîne carbonée (1-propanol et 1-pentanol), du nombre (diols et triol) et de la position relative (propane-1,2-diol et propane-1,3-diol) des groupements hydroxyles sur le processus de solvatation de l'électron dans ces liquides. Le choix des polyalcools s'explique d'une part par leur viscosité relativement importante, ralentissant les phénomènes liés à la diffusion ; d'autre part, l'électron solvâté, dans ces liquides, absorbe dans le domaine visible, rendant plus aisé son suivi spectroscopique.

J'ai tout d'abord été amené à réaliser des mesures de transmission dans chacun des liquides afin d'en élucider le processus de génération de l'électron solvâté. En effet, ces liquides sont transparents à faible intensité lumineuse incidente, mais peuvent, pour des intensités supérieures, présenter une absorption multiphotonique conduisant à leur photoionisation.

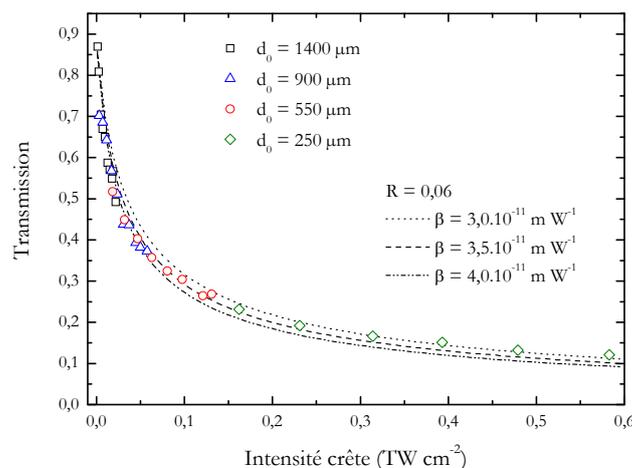


Figure 2-3. Transmission à 263 nm dans le glycérol en fonction de l'intensité crête de l'impulsion laser incidente. Symboles : points expérimentaux pour différents diamètres du faisceau laser incident ; traits discontinus : ajustements pour trois valeurs du coefficient d'absorption à deux photons  $\beta$ .

En faisant varier l'intensité laser incidente, et en mesurant l'énergie avant et après l'échantillon, nous avons pu affirmer que le processus de génération de l'électron solvaté dans les trois polyalcools étudiés est un processus d'absorption à deux photons. Les coefficients  $\beta$  d'absorption de deux photons à 263 nm de ces liquides (fig. 2-3) ont été déterminés et sont compris entre 2,0 et  $3,5 \cdot 10^{-11} \text{ m W}^{-1}$ . Ceci a permis d'évaluer la borne supérieure du seuil de photoionisation de ces liquides, données non publiées à cette époque.

J'ai ensuite réalisé des mesures de dynamique de solvation de l'électron dans ces liquides (fig. 2-4), à l'échelle subpico- et picoseconde. Enregistrés sur une fenêtre temporelle longue de 450 picosecondes et un domaine spectral allant de 440 à 710 nm, les spectres d'absorption transitoire se distinguent en deux catégories : le spectre d'absorption de l'électron solvaté, dans les deux propanediols, montre des évolutions similaires, à savoir une bande d'absorption large avec un maximum dans le proche infrarouge (IR) au cours des premières picosecondes (ps), puis évoluant en quelques dizaines de ps vers le visible pour rejoindre le spectre de l'électron solvaté à l'équilibre en une centaine de ps. Au cours des centaines de ps suivantes, le déclin global de la bande d'absorption a montré que nous assistions au phénomène de recombinaison géminée de l'électron avec son cation parent.

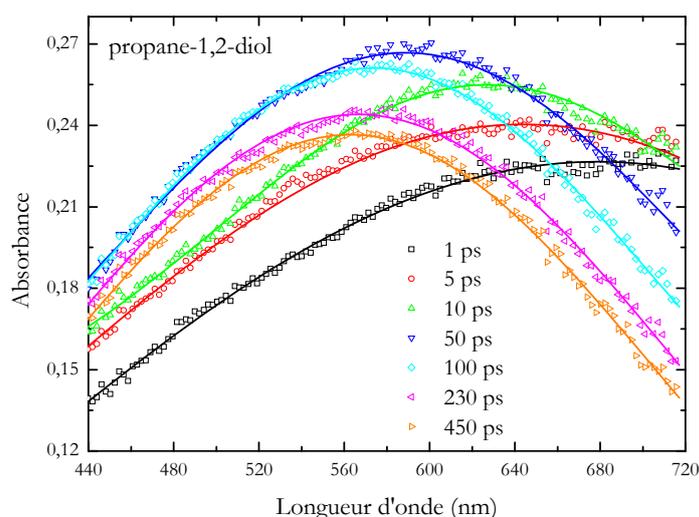


Figure 2-4. Evolution du spectre d'absorption de l'électron solvaté dans le propane-1,2-diol en fonction du temps.

Dans le glycérol, le spectre de l'électron solvaté montre un comportement singulier : dès les premières ps, son spectre d'absorption se situe en quasi-totalité dans le visible, et est finalement assez peu différent de son spectre à l'équilibre. Celui-ci est en effet atteint en quelques dizaines de ps, majoritairement *via* une évolution de la partie rouge (basse énergie) du spectre, la partie bleue (haute énergie) restant inchangée, indiquant une localisation très rapide de l'électron dans ce liquide.

Afin d'analyser l'ensemble des données obtenues et d'en tirer des informations sur le processus de solvation de l'électron, une méthode puissante et globale a été mise au point en collaboration avec Pascal Pernot du groupe de Chimie Théorique du Laboratoire. De nombreux modèles de solvation ayant été testés préalablement avec l'éthylène glycol, nous avons choisi d'appliquer, dans un premier temps, deux modèles limites aux trois polyalcools de cette étude : un modèle *par étapes* (impliquant des transitions

discrètes entre trois espèces pré-solvatées), très généralement employé dans la littérature, et un modèle *purement continu* (impliquant l'évolution d'une espèce unique). La technique d'analyse utilisée est une méthode d'inférence Bayésienne couplée à une méthode de Monte Carlo par Chaîne de Markov,<sup>(2, 3)</sup> jusqu'alors très peu utilisée dans les études de spectroscopie d'absorption. Cette technique ainsi que l'ensemble des résultats expérimentaux, d'analyse et nos conclusions ont été développés dans une série de trois articles (P4-6-7), puis étendus dans deux autres publications (P8-9).

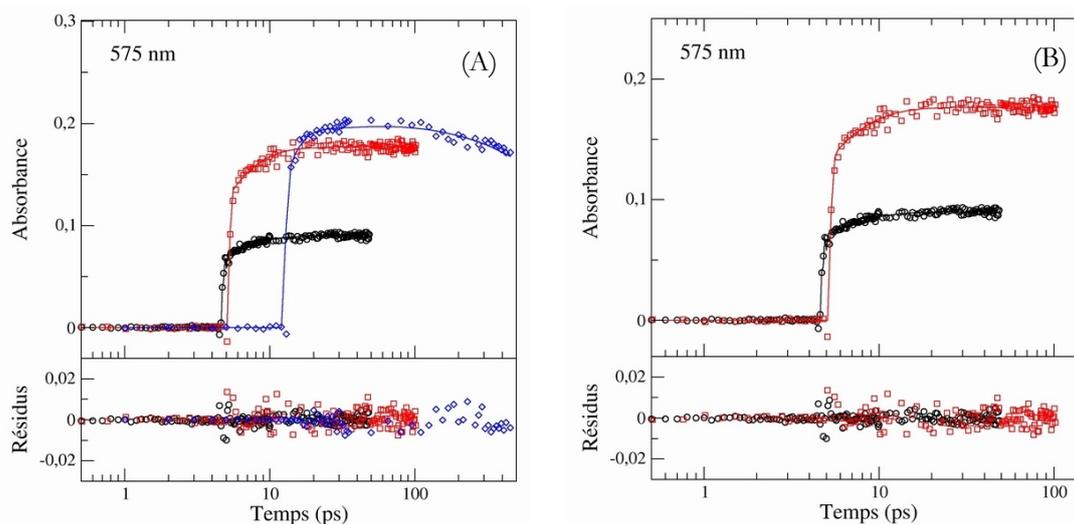


Figure 2-5. Ajustements (traits pleins) des cinétiques expérimentales (symboles ouverts) dans le propane-1,3-diol à 575 nm à l'aide des modèles (A) par étapes et (B) continu.

La force de cette méthode d'analyse réside dans le fait que l'ensemble des données sont prises en compte simultanément : toutes les échelles de temps, toutes les longueurs d'onde et toutes les expériences, représentant ainsi jusqu'à 10000 points expérimentaux, sont analysées en parallèle. Les deux modèles de solvation testés ont montré tous les deux des qualités d'ajustement tout à fait satisfaisantes (fig. 2-5) et il n'a pas été objectivement possible de rejeter un des deux modèles de solvation. Nous avons cependant pu mettre en évidence que les temps caractéristiques de solvation découlant du modèle *par étapes* corrôliaient de façon étonnante la viscosité de chaque liquide. Ceci semblait donc indiquer que l'influence du milieu sur la solvation de l'électron est plutôt d'ordre macroscopique et non local comme pouvait le laisser penser la structure tridimensionnelle complexe de liaisons hydrogène des polyalcools (formant une cage pouvant servir de site de solvation privilégié).

Le modèle *continu*, dont les temps caractéristiques de solvation se sont révélés difficiles à interpréter sur le plan physique tout en donnant de bons ajustements des données, a néanmoins été renforcé par un autre élément expérimental. Une comparaison entre les spectres d'absorption transitoire obtenus dans mon étude et ceux obtenus par radiolyse à haute température<sup>(4)</sup> ont montré une très bonne concordance entre temps courts et hautes températures, illustrant ainsi l'analogie classique entre la solvation et la relaxation thermique, cette dernière étant un processus continu. Ces études se sont poursuivies au-delà de mon travail de thèse, d'autres modèles de solvation ayant été étudiés afin d'esquisser un schéma validant les observations faites pour ces quatre polyalcools. Le point manquant à ce travail aura été l'absence (pour

des raisons techniques) de mesure expérimentale dans le proche IR, domaine dans lequel une partie, parfois significative, du spectre d'absorption transitoire était située. L'analyse de spectres partiels aura, comme nous l'avons vu, rendu moins fiables les résultats et donc les conclusions moins claires.

### **b. Postdoctorat**

Mon postdoctorat s'est déroulé au *Notre Dame Radiation Laboratory* (Etats-Unis), entre Octobre 2005 et Août 2006, dans l'équipe du Prof. David M. Bartels. En tant que chercheur associé, l'objectif de mon travail était double.

La raison principale de mon recrutement était de mettre à profit mon expérience dans le développement des montages lasers femtosecondes pour mettre en place au laboratoire un nouveau système laser servant de sonde optique ultrarapide, en association avec l'accélérateur linéaire d'électrons (8 MeV, 10 ns). Le cahier des charges à remplir était complexe : d'une part, la radioprotection imposée par l'accélérateur de particules rendait toute implantation proche de celui-ci, nécessaire pour assurer une détection optique de qualité, problématique. D'autre part, ce système laser (basée sur la technologie Titane : Saphir) devait permettre la génération de double, triple et quadruple harmoniques afin de permettre la génération d'impulsions dans l'UV profond ( $< 200$  nm) avec un flux de photons important. Or aucun fabricant à cette époque n'était capable de garantir la faisabilité d'un tel système. Ce paramètre était guidé par le souhait d'accéder à la signature optique du radical  $\text{OH}^\bullet$ , afin d'étudier de façon directe sa réactivité (voir ci-dessous). Enfin, ce système devait être complété d'une détection multicanale (28 canaux) par photodiode rapides, permettant d'enregistrer, avec un très bon rapport signal sur bruit, une grande quantité d'information simultanément, permettant notamment des reconstitutions de spectres transitoires de façon rapide et efficace. J'ai été étroitement associé à la phase d'élaboration de ce projet, son installation ayant été effective après mon départ.

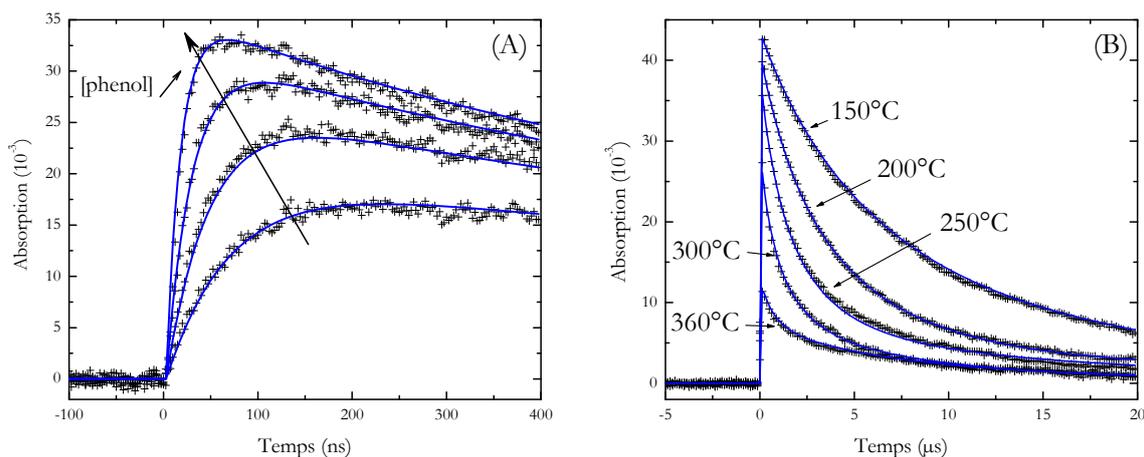


Figure 2-6. Cinétiques à 330 nm, 250 bars et sous atmosphère de  $\text{N}_2\text{O}$  (A) à 275°C en présence de concentrations croissantes en phénol ( $0,5, 1,0, 2,0$  and  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), (B) en fonction de la température pour une concentration en phénol de  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . + : points expérimentaux; traits pleins : ajustements obtenus par le modèle cinétique proposé.

En parallèle, j'ai contribué aux projets en cours de l'équipe concernant l'étude de la réaction des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  dans l'eau à haute température et haute pression, jusqu'à des conditions supercritiques

( $T > 374\text{ °C}$  et  $P > 250\text{ bars}$ ). Ces études, financées par le *Department of Energy*, avaient un intérêt de premier plan pour le secteur du nucléaire : en effet, parmi les projets de réacteurs de génération IV (horizon 2030), des technologies impliquant un système de refroidissement à haute température – haute pression, voire à eau supercritique étaient à l'étude. A l'état supercritique, la chimie des radicaux dans l'eau se trouve entièrement bouleversée et provoque une corrosion importante des systèmes de refroidissement (on parle alors de *Supercritical Water Oxidation* ou SCWO). De nombreuses études ont alors été lancées afin de décrire les réactions en jeu dans ces conditions particulières.

Je me suis alors attelé à l'étude de la réactivité du radical  $\text{OH}^\bullet$  vis-à-vis de phénol et de l'éthanol, tous deux « piègeurs » connus de ce radical, dans une large variété de conditions de pression (jusqu'à 250 bars), de température (20 à 380 °C), de concentrations en phénol ou en gaz dissous ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ). L'importante masse de données expérimentales recueillies (fig. 2-6) a été analysées à l'aide d'un modèle cinétique à équations différentielles permettant l'ajustement des paramètres sur un ensemble de données en simultanée. Les intermédiaires et produits de réactions ont pu être identifiés, ainsi que les paramètres clés des processus en jeu, comme l'énergie d'activation. Nos résultats ont permis de montrer que le phénol n'était pas un bon piègeur du radical  $\text{OH}^\bullet$  en conditions supercritiques notamment du fait d'une réaction réversible de formation d'un adduit entre ces deux espèces. Ces travaux ont donné à une publication (P5) et une communication par affiche (A3).

## **2. Au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire**

Le Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, crée en 1971, est une Unité Mixte de Recherche associée au CNRS et à l'Université Paris Diderot composée de 16 chercheurs et enseignants-chercheurs répartis en quatre équipes thématiques. Les recherches qui y sont menés s'intéressent aux aspects aussi bien fondamentaux qu'appliqués de la réactivité chimique pour des composés organiques, des complexes métalliques/organométalliques, des enzymes ou encore des macromolécules biologiques telles que l'ADN. Le principal outil d'investigation mis en œuvre est l'électrochimie à travers un large panel d'outil électroanalytiques (voltamétrie cyclique, ampérométrie, coulométrie, etc.) mais également par l'utilisation de techniques de microscopie (AFM, SCM), de spectroscopie (absorption stationnaire ou transitoire, fluorescence), de chimie analytique (chromatographies) et par la synthèse de composés liés à ces travaux.

Mon recrutement en 2006 a coïncidé avec une volonté du Laboratoire, et plus particulièrement de l'équipe « Transferts d'électrons et bouleversements moléculaires - Réactivité chimique fondamentale et catalyse » dirigée par Marc Robert, d'élargir le champ d'investigation par des outils de spectroscopie résolue en temps, et plus généralement de photochimie. Composée de 6 chercheurs et enseignants-chercheurs, notre équipe travaille à la description et la compréhension des réactions de transferts d'électron(s) associés à des changements moléculaires tels le couplage avec des transferts de proton(s) (partie a), la coupure ou la formation de liaison, ou plus récemment l'activation de petites molécules comme le  $\text{CO}_2$  (partie b). Nos travaux sont à la fois expérimentaux, avec une complémentarité des approches électro- et photo-chimiques, et mécanistiques, par l'élaboration de schémas réactionnels et de

descriptions théoriques. Ces travaux nécessitant de multiples compétences, un travail collectif y est la norme, et les travaux présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'interactions multiples entre les différents membres de l'équipe comme du travail des différents stagiaires, doctorants et post-doctorants qui ont travaillé avec nous.

Mon rôle particulier concerne l'ensemble des aspects photochimiques et spectroscopiques, dont les résultats marquants sont décrits dans les sections suivantes. Ces aspects ont réellement pris corps à la suite de notre déménagement fin 2008, avec l'achat et la mise en place d'un nouveau système laser d'absorption transitoire résolue en temps à l'échelle de la nanoseconde. Ce système expérimental repose sur un laser solide de type Nd:YAG (Continuum Surelite II-10) triplé en fréquence (355 nm) couplé à un oscillateur paramétrique optique (Continuum SLOPO) permettant d'obtenir une plage de longueur d'onde d'excitation s'étendant de 400 à 2500 nm, avec une impulsion de 5 ns. Ce couple laser est associé à une plate-forme de spectroscopie résolue en temps (Edinburgh Instruments LP920) intégrant une lampe au xénon pulsée de 450 W en guise de source lumineuse d'analyse et un ensemble spectromètre-photomultiplicateur-caméra CCD assurant la détection. Ce système très flexible permet d'obtenir des informations résolues en temps aussi bien cinétiques que spectrales (fig. 2-7, se référant aux travaux résumés partie a).

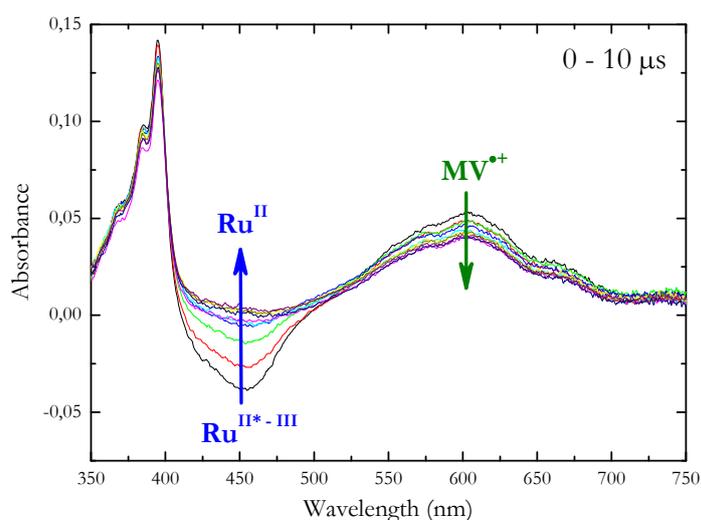


Figure 2-7. Spectres transitoires obtenus en solutions aqueuses tamponnées (phosphate 0,01 M, pH 7) contenant  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  50  $\mu\text{M}$ ,  $\text{MV}^{2+}$  25 mM et phénol 25 mM.

Les analyses globales et comparées des données, ainsi que les volets mécanistiques et théoriques ont tous été réalisés sous la houlette de mes collègues C. Costentin, M. Robert et J.-M. Savéant.

## a. Transferts couplés d'électron et de proton (PCET)

### i. Contexte

La classe de réactions au cours desquelles un électron *et* un proton sont transférés sont appelés transferts couplés électron-proton (*proton-coupled electron transfers* ou PCET).<sup>(5-8)</sup> La particularité de ces réactions est que l'électron et le proton sont transférés à centres moléculaires différents, contrairement aux

transferts d'atome d'hydrogène (*H-atom transfer* ou HAT) dans lesquels les deux particules atteignent le même centre moléculaire. Les réactions PCET sont au cœur de très nombreux processus fondamentaux, en particulier la photosynthèse (naturelle ou artificielle) et sont d'un intérêt majeur pour la description, le développement et l'amélioration des processus en lien avec les problématiques énergétiques actuelles. En particulier, l'activation de petites molécules inertes, par exemple l'oxydation de l'eau, la réduction du dioxygène ou du dioxyde de carbone, sont des thèmes de recherche très actifs à l'échelle mondiale, et constituent des défis aussi bien expérimentaux que conceptuels. Ces exemples emblématiques impliquent des transferts *multiples* d'électrons et de protons (tab. 2-1) qui sont, pour le chimiste, à la fois d'une grande simplicité de principe mais d'une grande complexité de réalisation. Aussi, nous nous sommes attelés, dans ce travail, à la compréhension intime de processus impliquant le transfert couplé d'*un* électron et d'*un* proton. Plus généralement, la compréhension de ces réactions à l'échelle moléculaire est cruciale afin d'espérer un développement rationnel de systèmes fonctionnant à plus grande échelle.

Tableau 2-1. Réactions de réduction impliquant le transfert d'un ou plusieurs protons et leur potentiel standard apparent.<sup>(9)</sup>

	Réaction de réduction	E <sup>o</sup> (V vs. NHE, H <sub>2</sub> O pH 7)
(2.1)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	-0,82
(2.2)	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	-0,41
(2.3)	$CO_2 + e^- \longrightarrow CO_2^{\bullet-}$	-1,90
(2.4)	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow HCOOH$	-0,61
(2.5)	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow CO + H_2O$	-0,53
(2.6)	$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow HCHO + H_2O$	-0,48
(2.7)	$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow CH_3OH + H_2O$	-0,38
(2.8)	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0,24

D'un point de vue mécanistique, les réactions PCET sont décrites selon deux types de chemin réactionnel (fig. 2-8). Le premier consiste en le transfert, au cours de la même étape élémentaire, à la fois de l'électron et du proton, auquel cas le processus est appelé transfert *concerté* électron-proton (*concerted proton-electron transfer* ou CPEI). Le second type de mécanisme consiste *a contrario* en le transfert *séquentiel* (en deux étapes distinctes) des deux particules. Lorsque l'électron précède le proton, on parle alors de transfert électron-proton (*electron-proton transfer* ou EPT), et dans le cas inverse, on parle de transfert proton-électron (*proton-electron transfer* ou PET).

D'un point de vue thermodynamique, les mécanismes séquentiels sont très défavorables car ils induisent la formation d'intermédiaires réactionnels instables, hauts en énergie (radical anion ou cation), et dont la stabilisation en milieu condensé est coûteuse. Dans le mécanisme concerté, ces intermédiaires ne sont pas formés mais le transfert simultané de deux particules (dont un proton « lourd ») contrebalance l'apparent gain thermodynamique par un frein cinétique pouvant être important et conduire à un blocage cinétique du processus.

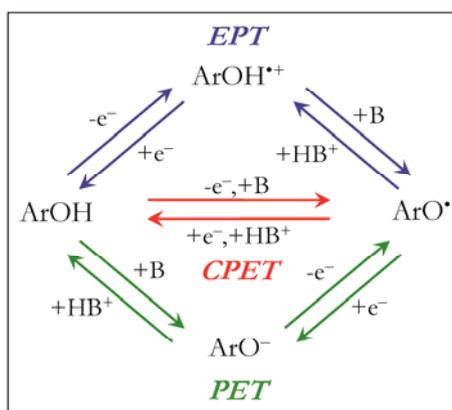


Figure 2-8. Transferts couplés électron-proton concerté (horizontale) et séquentiel (diagonales) dans l'exemple de l'oxydation du phénol (noté ArOH). B : base ou espèce acceptrice de proton.

Nos travaux se sont donc inscrits dans une dynamique visant à décrire et comprendre les paramètres contrôlant la nature du mécanisme se déroulant pour un système donné et dans des conditions clairement définies, tout en gardant à l'esprit que dans la plupart des cas, les voies concertée et séquentielle sont en compétition.

## ii. L'oxydation du phénol dans l'eau comme modèle

Nous nous sommes intéressés à l'oxydation du phénol en guise de système modèle, par analogie avec la photosynthèse artificielle dans laquelle l'oxydation d'une tyrosine dans le Photosystème II constitue l'étape initiale d'une chaîne de réactions.<sup>(10-12)</sup> L'oxydation de composés phénoliques est également rencontrée dans des processus enzymatiques (ribonucléotide réductase,<sup>(13-15)</sup> cytochrome c oxydase<sup>(16, 17)</sup>) ou dans les mécanismes d'endommagement et de réparation de l'ADN.<sup>(18, 19)</sup>

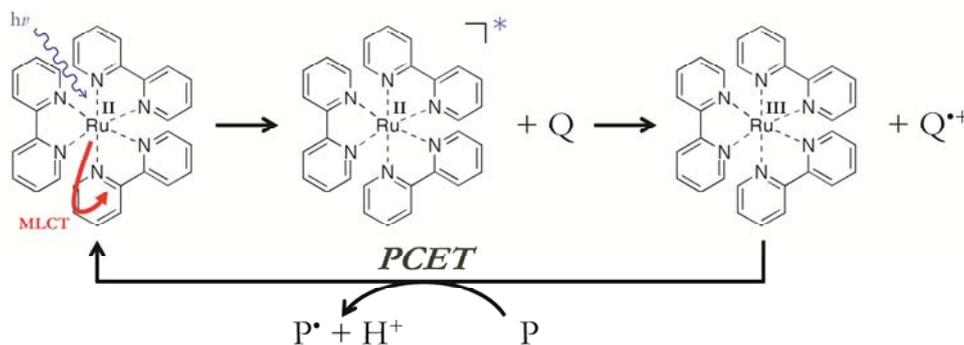
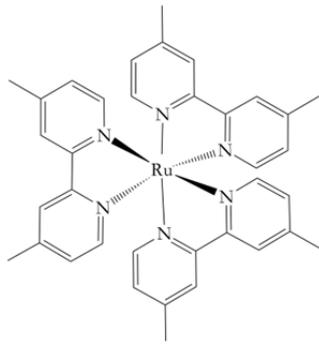
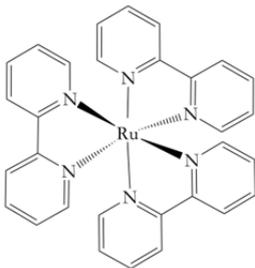
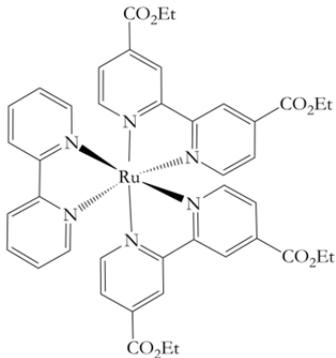


Figure 2-9. Vue schématique d'un transfert couplé électron-proton photoinduit, à l'aide d'un complexe de ruthénium photoexcitable. Q : quéncheur, P : composé subissant l'oxydation.

La stratégie classique pour extraire les paramètres clés d'un processus est de moduler les caractéristiques du milieu réactionnel, à savoir ici le pH, la présence (et leurs concentrations le cas échéant) d'espèces tampon, la température ou encore la force motrice de la réaction (en utilisant par exemple plusieurs oxydants de potentiels standards différents). D'un point de vue expérimental, plusieurs techniques ont été employées dans la littérature pour s'attaquer à ces problèmes, comme la RPE<sup>(20, 21)</sup> ou la résonance Raman,<sup>(22, 23)</sup> mais les techniques d'électrochimie<sup>(7, 24)</sup> (voltamétrie cyclique en particulier) et de spectroscopie (absorption transitoire) sont des outils de choix.

Dans les travaux résumés ici, le schéma général est le suivant (fig. 2-9) : l'espèce oxydante ( $\text{Ru}^{\text{III}}$ ) qui va initier la réaction est générée photochimiquement par un quenching oxydant de l'état excité d'un complexe photosensible, ici représenté par  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Les complexes de ruthénium sont en effet très largement employés en photochimie<sup>(25-29)</sup> de par leurs propriétés uniques : spectre d'absorption intense située dans le visible, grande photostabilité, bonne solubilité dans les solvants polaires (dont l'eau), longue durée de vie de l'état excité (plusieurs centaines de ns), rendement quantique d'excitation quasiment unitaire, différence très marquée des spectres d'absorption à l'état fondamental et excité ou encore possibilité de moduler son potentiel standard par la fonctionnalisation des bipyridines. Par exemple (tab. 2-2), l'adjonction de groupements méthyles sur les bipyridines induit une diminution du potentiel d'oxydation d'environ 0,2 V alors que l'ajout d'un groupement ester sur deux des trois bipyridines l'augmente de 0,2 V. En conséquence, la plage de force motrice explorable pour le processus ( $\text{Ru}^{\text{III}}$  étant l'oxydant dans le PCET) est conséquente.

Tableau 2-2. Structures et potentiels standards d'oxydation de trois complexes de ruthénium utilisés dans nos études de réactions PCET photoinduites.

Nom simplifié	$\text{Ru}(\text{methyl-bpy})_3$	$\text{Ru}(\text{bpy})_3$	$\text{Ru}(\text{bpy})(\text{ester-bpy})_2$
Structure			
$E^\circ (\text{Ru}^{\text{III}} / \text{Ru}^{\text{II}})$ (V vs. ENH)	+1,09	+1,26	+1,47

Nos travaux sur l'oxydation du phénol avaient pour objectif de déterminer les principaux paramètres guidant le mécanisme PCET de la réaction. Pour cela, outre l'exploration d'une large fenêtre de force motrice *via* l'utilisation de trois complexes de ruthénium différents, nous avons étudié l'effet de la présence d'espèces tampon (phosphates, pyridine) et de leur concentration (jusqu'à molaires) sur les constantes de vitesses de la réaction. L'effet cinétique isotopique, permettant de déterminer si le transfert de proton est impliqué dans l'étape cinétiquement déterminante, a également été mesuré en milieu eau deutérée. Enfin, l'effet de la température (entre 5 et 90 °C) sur ces constantes cinétiques, permettant notamment d'évaluer l'énergie de réorganisation du système, a été étudié. Le volume très important de données recueillies a été analysé en parallèle de données obtenues par ailleurs en catalyse redox et en stopped-flow, ce qui nous a permis d'élaborer un schéma réactionnel (fig. 2-10) global dont les points clés sont les suivants.

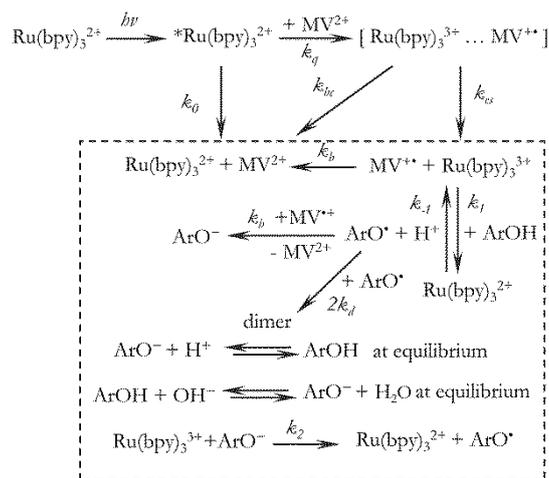


Figure 2-10. Schéma réactionnel de l'oxydation photoinduite du phénol suivant le mécanisme concerté (CPET). Les constantes cinétiques d'intérêt se situent dans le rectangle pointillé, les événements photophysiques initiaux en amont.

(i) Dans l'eau pure (sans tampon) l'oxydation du phénol à pH acide ( $< 5$ ) est indépendante du pH et correspond à un mécanisme concerté (CPET) dans lequel l'eau joue le rôle d'accepteur de protons, et est thermodynamiquement contrôlé par la contre-diffusion des produits de réaction ;

(ii) A pH élevé, le mécanisme est séquentiel et de type PET (transfert de proton en premier), les ions hydroxydes de l'eau jouant le rôle d'accepteurs de proton ;

(iii) En présence d'une base dans le milieu (anion hydrogénophosphate ou pyridine), nous avons pu montrer que le mécanisme est toujours concerté et que le meilleur accepteur de proton intrinsèque (c.-à-d. rapporté à une force motrice nulle) est l'eau elle-même ;

(iv) A l'aide des valeurs de l'énergie de réorganisation du système que nous avons extraites, nous avons évalué le rayon de solvation du proton dans ces différents systèmes, et observé que la sphère de solvation la plus large (correspondant à l'énergie de réorganisation la plus faible) correspondait bien à l'eau et représentait une délocalisation de la charge du proton sur un large cluster de molécules d'eau (fig. 2-11(A)) ;

(v) Dans le cas de la base phosphate (B), l'avantage cinétique pour le transfert de proton n'est dû qu'à la différence de pKa ( $\Delta pK_a = 7,2$ ). La charge du proton est localisée (l'énergie de réorganisation est la plus grande des trois cas) sur l'équivalent d'un seul anion hydrogénophosphate.

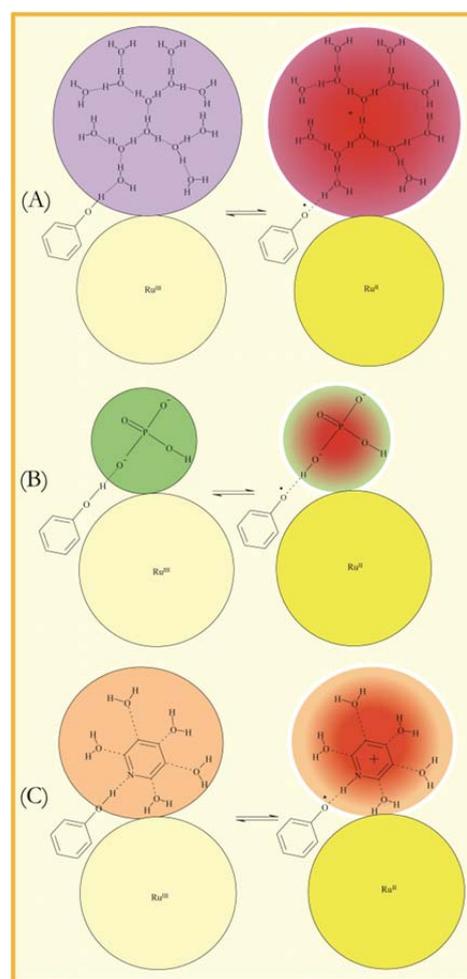


Figure 2-11. Schéma des sphères de solvation impliquées dans l'oxydation PCET du phénol.

(vi) Le cas de la pyridine (C) est intermédiaire des deux précédents, avec l'implication de quelques molécules d'eau dans l'environnement immédiat de la base.

### iii. Transport de protons dans l'eau et relais de liaisons hydrogène

Les processus concertés présentés précédemment nécessitent que la distance entre le groupement oxydé (ou réduit, respectivement) et le site accepteur (ou donneur, resp.) de proton soit courte, typiquement de l'ordre de grandeur d'une liaison hydrogène, qui doit donc être formée. Contrairement à un électron transféré dans une réaction de type *outer-sphere*, la distance sur laquelle un proton impliqué dans un processus type CPET peut être transféré est donc plutôt limitée. Cependant, l'idée selon laquelle cette distance peut être significativement étendue grâce à une *chaîne* de liaisons hydrogène située entre la source de protons et le site accepteur, s'est développée. Le(s) *relais* nécessaire(s) à ce transport est(sont) constitué(s) de groupements portant un atome d'hydrogène capable de former à la fois une liaison hydrogène avec la source de proton et avec la partie acceptrice, tout en ne passant pas par un état intermédiaire formellement protoné (fig. 2-12).

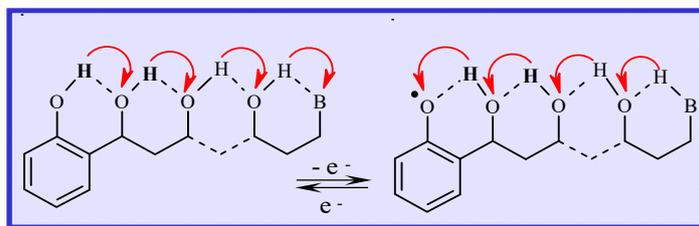


Figure 2-12. Système moléculaire comportant des relais de protons via des liaisons hydrogène.

Les systèmes moléculaires que nous avons étudiés (comme le phénol et d'autres molécules fonctionnalisées à dessein), bien que ne regroupant pas toutes les propriétés des chaînes de molécules impliquées dans les mécanismes de transport de proton de type Grotthuss,<sup>(30, 31)</sup> possèdent néanmoins un groupement hydroxyle qui, comme l'eau, est à la fois un accepteur et un donneur de liaison hydrogène. Dans l'exemple du phénol déjà discuté, le transfert d'électron est concerté avec un transport de proton de type Grotthuss sur une distance équivalente de l'ordre de 7 Å. D'autres exemples étudiés dans l'équipe (comme la réduction de l'ion superoxyde) ont montré l'extrême efficacité de tels relais de protons dans la cinétique de la réaction.

C'est dans le cadre, historique, de l'étude du transport des protons dans l'eau, que nos travaux expérimentaux et théoriques ont trouvé une ouverture plus générale, car les mécanismes de type CPET n'y avait pas été considérés jusqu'alors.

### iv. L'oxydation du tryptophane au centre d'une controverse

Nos derniers travaux sur cette thématique ont concerné l'oxydation d'un dérivé du tryptophane (dont la fonction acide est estérifiée, fig. 2-13(A)), qui, outre son intérêt biologique, était au cœur d'une controverse dans la communauté. En appliquant la même méthodologie que celle mise en place pour l'étude de l'oxydation du phénol, et multipliant les données expérimentales, nous avons pu démontrer qu'une des théories longtemps défendue dans la littérature, impliquant une force motrice *dépendante du pH* pour expliquer les résultats expérimentaux, était intrinsèquement erronée (fig. 2-13(B) et (C)).<sup>(32, 33)</sup> En

effet, le mécanisme d'oxydation du tryptophane est un simple EPT (attestée notamment par l'absence d'effet cinétique isotopique), la fonction amine jouant en quelque sorte le rôle de couple tampon intrinsèque.

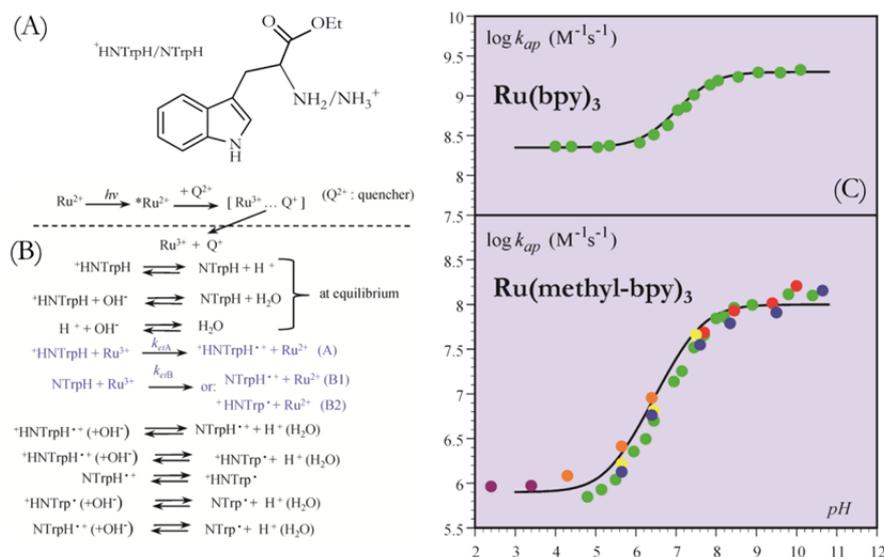


Figure 2-13. (A) Structure du L-Tryptophane éthyl ester NTrpH. (B) Schéma réactionnel pour l'oxydation du NTrpH. (C) Constantes de vitesse apparente d'oxydation du NTrpH en fonction du pH (points) et courbes d'ajustements obtenues selon le schéma réactionnel proposé (lignes solides).

## v. Bilan

Ces travaux, réalisés sur trois ans, ont représenté un investissement collectif important, que ce soit d'un point de vue expérimental et méthodologique ou d'un point de vue conceptuel et mécanistique. La synergie apportée par l'association de plusieurs techniques expérimentales, la multiplication des paramètres explorés, les différents modèles mécanistiques établis et testés, nous ont permis d'apporter des avancées très significatives (et reconnues) dans la compréhension et la description des réactions PCET dans l'eau. Ce travail fondamental est en lien avec de nombreux processus, naturels ou artificiels, en particulier ceux impliquant des transports de protons à longue distance *via* des relais.<sup>(34)</sup> Ils ont également ouvert la voie à l'étude de l'activation de petites molécules faisant largement intervenir le transfert d'électrons et de protons.

L'ensemble de ces travaux a été concrétisé dans 7 publications (P11 à 17), 5 communications orales (SC5 à 9) et 2 communications par affiche (A6 et 7).

## b. Catalyse de la réduction photochimique du dioxyde de carbone

### i. Contexte

La conversion du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) en composés valorisables connaît depuis quelques années un net regain d'intérêt de la part de la communauté scientifique.<sup>(35-39)</sup> En particulier, ses produits de réduction (comme le monoxyde de carbone CO, l'acide formique HCOOH, ou encore le méthane CH<sub>4</sub> et le méthanol CH<sub>3</sub>OH) pourraient permettre de stocker les énergies renouvelables intermittentes sous forme d'énergie chimique, avant de servir de combustibles ou bien être utilisés pour des applications

industrielles. Par exemple CO, mélangé au dihydrogène H<sub>2</sub>, permet de synthétiser des oléfines et des hydrocarbures (gaz de synthèse), ou encore du méthanol.<sup>(40)</sup> La réduction de CO<sub>2</sub> en molécules à valeur ajoutée présente en outre l'intérêt potentiel de pouvoir contribuer à la réduction de l'effet de serre si les quantités traitées deviennent très importantes (au-delà des 200 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> actuellement transformées, principalement en urée pour les fertilisants, à l'aide d'ammoniac)<sup>(41)</sup>.

La chimie de réduction du CO<sub>2</sub> a été largement décrite, principalement par des études électrochimiques, et en particulier dans ses aspects thermodynamiques. Le tableau 2-1 présente quelques réactions de réduction du CO<sub>2</sub> et les potentiels standards apparents (E°<sub>app</sub>) associés. Deux points clés méritent d'être soulignés. Tout d'abord, la réduction monoélectronique du CO<sub>2</sub> se produit à un potentiel très négatif, rendant ce processus particulièrement coûteux en énergie, et conduisant de surcroît à une espèce anionique radicalaire instable. En second lieu, lorsque le nombre d'électrons (et de façon concomitante, de protons) transférés augmente, le potentiel apparent devient de moins en moins négatif. La contrepartie de ce gain thermodynamique est un coût cinétique potentiellement important qui rend ces réactions peu efficaces. Cela introduit également la nécessité d'appliquer un excès d'énergie (surpotentiel) par rapport au potentiel standard de la réaction, accentuant *de facto* le coût thermodynamique du processus. L'utilisation de catalyseurs est donc nécessaire, et elle implique un cahier des charges contraignant : le catalyseur doit être robuste (en terme de longévité ou d'empoisonnement par les produits secondaires notamment), de préférence peu cher (à produire, à synthétiser) et non toxique, et sélectif quant aux produits formés, en plus d'avoir une efficacité notable (fréquence de cycles ou TOF, nombre de cycles ou TON).

Dans le domaine de la catalyse moléculaire<sup>(42)</sup> de réduction de CO<sub>2</sub> (l'autre approche étant l'électrocatalyse, pour laquelle le matériau d'électrode lui-même joue le rôle de catalyseur), très peu d'exemples utilisant des métaux de transition abondants ont été proposés. Des travaux développés au LEM à la fin des années 1990 avaient montré que la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> pouvait être accomplie par une *porphyrine de fer* dans son état d'oxydation 0.<sup>(43-45)</sup> Ces travaux, repris récemment, ont permis de mettre au point des dérivés de cette porphyrine et ont montré des performances spectaculaires pour la réduction de CO<sub>2</sub> en CO,<sup>(46-52)</sup> meilleures que celles obtenues avec des complexes moléculaires contenant des métaux précieux (rhénium, ruthénium ou palladium par exemple)<sup>(53)</sup>. En parallèle, notre équipe a une expertise reconnue d'une part dans le domaine de la catalyse électrochimique et ses études mécanistiques, et d'autre part, comme cela est résumé dans la partie précédente, dans l'association des techniques d'électrochimie et de photochimie pour l'étude et la description des transferts couplés d'électrons et de protons. Il était donc naturel de nous intéresser à l'approche photochimique de la réduction du CO<sub>2</sub> par ces porphyrines de fer, celles-ci présentant des propriétés spectroscopiques connues et bien décrites dans la littérature.<sup>(54-58)</sup>

D'une manière générale, on peut envisager trois approches pour la réduction catalytique par voie photochimique du CO<sub>2</sub> par l'intermédiaire d'un catalyseur en phase homogène (fig. 2-14) :

Une approche de réduction photochimique simple (A), dans laquelle le catalyseur joue également le rôle d'antenne à photons, son état excité étant réduit (jusqu'à l'état catalytiquement actif) à l'aide d'un donneur sacrificiel d'électrons également en phase homogène ;

Une approche de réduction photochimique photosensibilisée (B), dans laquelle le rôle d'antenne à photons est rempli par un photosensibilisateur homogène qui permettra l'activation du catalyseur tout en couvrant une gamme spectrale d'excitation différente ;

Une approche de réduction photoélectrochimique (C), dans laquelle l'activation du catalyseur est réalisée grâce à une photoélectrode, permettant à la fois de se passer d'un donneur sacrificiel d'électrons et d'appliquer un potentiel (*bias*) moins important que dans une approche en réduction électrochimique (D), dans laquelle le catalyseur est activé à une électrode.

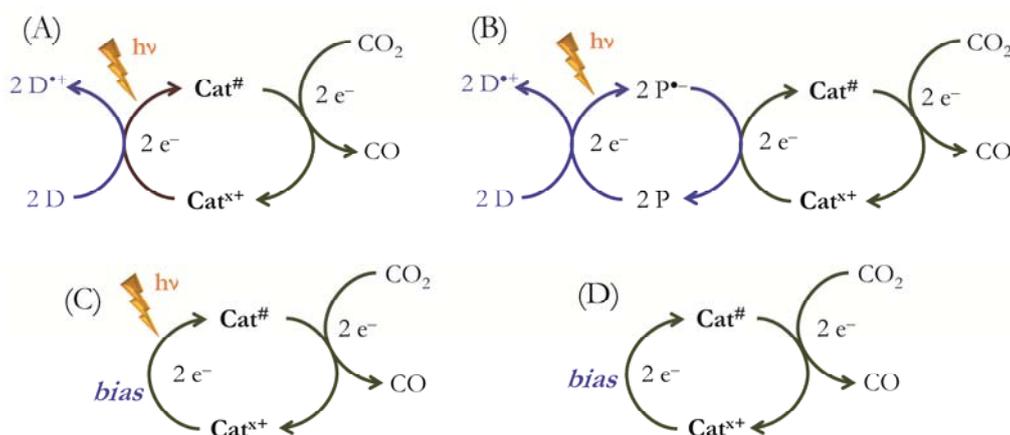


Figure 2-14. Schémas des différentes approches de réduction catalytique homogène du CO<sub>2</sub> en CO. (A) Réduction photochimique, (B) réduction photochimique photosensibilisée, (C) réduction photoélectrochimique et (D) réduction électrochimique. D : donneur sacrificiel d'électrons, P : photosensibilisateur, Cat<sup>#</sup> : forme active du catalyseur.

Les travaux décrits dans les paragraphes suivants sont le fruit du travail réalisé entre 2011 et 2014 lors de la thèse de M<sup>lle</sup> Mathilde Routier, sous la direction conjointe de Marc Robert et moi-même. Le cahier des charges était d'étudier la possibilité de réduire catalytiquement le CO<sub>2</sub> à l'aide d'un catalyseur peu cher et non toxique et de lumière visible (de type solaire). Trois porphyrines de fer (fig. 2-15), étudiées parallèlement en électrochimie au Laboratoire, l'ont donc été sous le point de vue photochimique puis comparées, tant du point de vue du mécanisme que de leurs performances catalytiques. La première est une tétraphénylporphyrine simple (notée TPP) qui a servi de référence, la seconde (CAT) en est un dérivé dans lequel des groupements -OH ont été positionnés en position *ortho* sur les ligands bipyridines, et la dernière (FCAT) comporte des groupements -OH sur deux bipyridines et est pentafluorée sur les deux autres bipyridines.

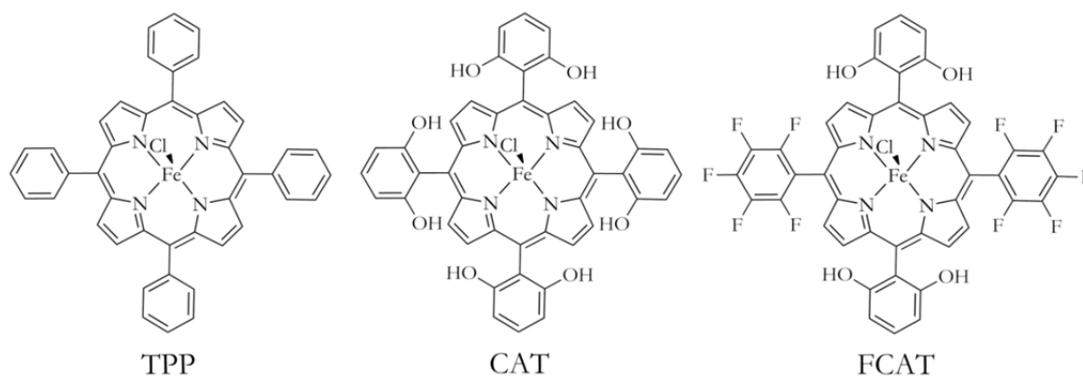


Figure 2-15. Structures des trois catalyseurs porphyriniques étudiés en catalyse de la réduction du  $\text{CO}_2$ .

Ces études ont été réalisées en milieu organique (principalement dans l'acétonitrile) afin de tirer parti de la grande différence de solubilité du  $\text{CO}_2$  (forte,  $\sim 0,2 \text{ M}$ ) et du  $\text{CO}$  (très faible,  $< 1 \text{ mM}$ ) dans ce milieu, créant ainsi une séparation naturelle du réactant et du produit de la réaction de réduction.

### ii. Approche photochimique simple

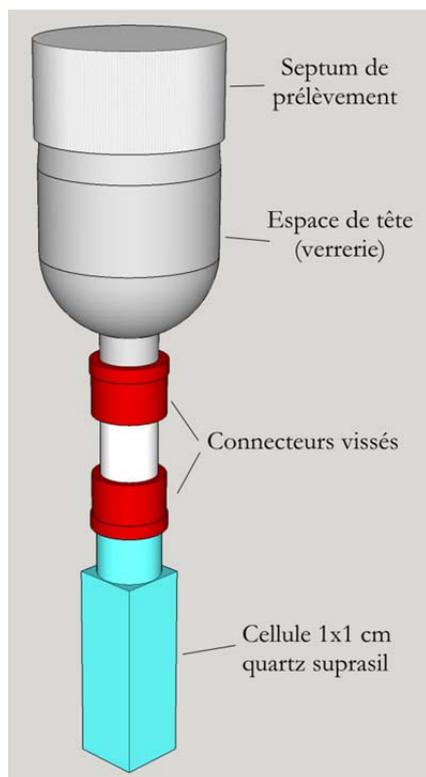


Figure 2-16. Schéma de la cellule conçue pour les études de réduction photochimique du  $\text{CO}_2$ .

Dans cette première approche, une solution dans l'ACN est constituée du catalyseur (concentration typique entre 20 et 50  $\mu\text{M}$ ), de triéthylamine comme donneur sacrificiel d'électron (concentration millimolaire) et saturée en  $\text{CO}_2$ . L'ajout d'un acide de Brønsted faible, le trifluoroéthanol (TFE), a également été étudié, étant donné que le parallèle en électrochimie avait montré qu'un tel partenaire permettait d'améliorer très nettement la catalyse. Cette solution est ensuite placée dans une cellule que nous avons conçue (fig. 2-16) afin de permettre son irradiation, le suivi spectroscopique dans l'UV-Visible au cours de la réaction et le prélèvement d'échantillons gazeux dans l'espace de tête afin de l'analyser en chromatographie en phase gazeuse (GC).

Un exemple de suivi spectroscopique est donné dans la fig. 2-17 pour CAT. L'attribution des spectres à différentes espèces a été réalisée d'après des mesures de spectroélectrochimie que nous avons menées par ailleurs. Au cours des cinq premières minutes d'irradiation (A), on observe, à partir de la forme Fe(III) initiale, la formation successive des formes Fe(II) puis Fe(I). Dans les minutes suivantes (B), le spectre typique de l'adduit Fe(II)-CO est obtenu (confirmé par des mesures en spectroscopie IR), indiquant que la réduction de  $\text{CO}_2$  en CO a bien eut lieu. Le spectre de cet adduit diminue graduellement, puis l'ensemble de la partie visible du spectre (C) et (D) diminue pour laisser place à une absorption importante dans le proche-UV. Ceci est l'indication d'une perte d'aromaticité du catalyseur, probablement *via* l'hydrogénation progressive du macrocycle en chlorine et phlorine (un pyrrole hydrogéné) puis bactériochlorine (deux pyrroles hydrogénés). Il est

néanmoins important de noter que, comme cela a déjà été mentionné dans la littérature,<sup>(59, 60)</sup> la formation de produits de réduction (CO et H<sub>2</sub> ici) se poursuit à des temps bien au-delà de cette (photo)dégradation de la forme initiale de la porphyrine, indiquant que l'activité catalytique continue malgré tout. Cette évolution spectrale est, dans les grandes lignes, similaire pour les trois porphyrines, mis à part une plus grande stabilité de la forme Fe(I) pour FCAT qui peut s'expliquer par un effet électronique (attracteur) des atomes de fluor. Etant donné que ces mesures sont le fruit d'une spectroscopie stationnaire, la forme Fe(0) n'a pas été observée, compte tenu de sa très faible concentration stationnaire liée à sa grande réactivité. En présence de TFE, l'évolution spectrale des trois porphyrines est similaire et l'évolution des bandes de chacun des états est sensiblement plus rapide que sans TFE.

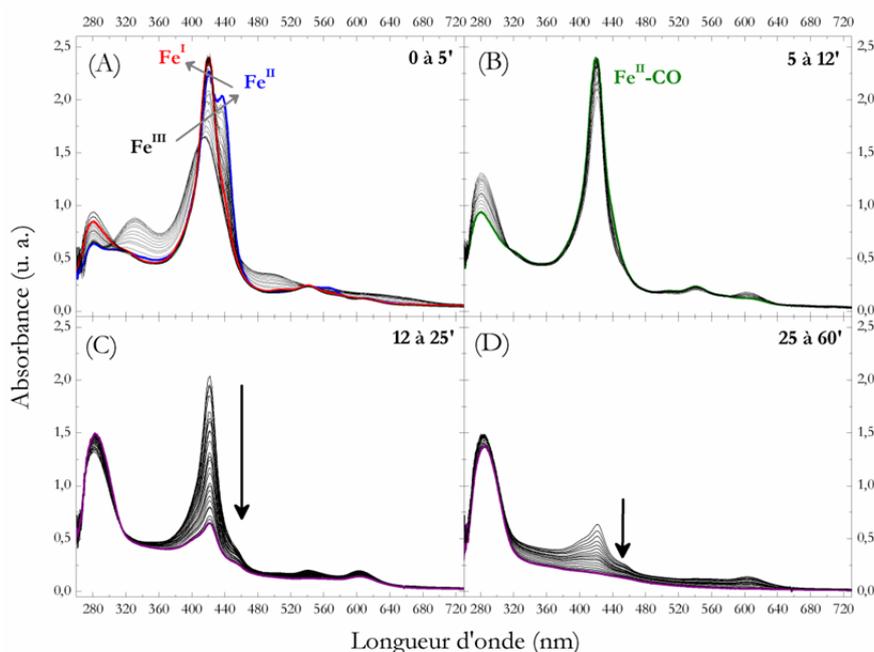


Figure 2-17. Evolution spectrale en fonction du temps d'irradiation d'une solution d'ACN contenant  $[CAT] = 25 \mu M$ ,  $[TEA] = 0,36 M$  et saturée en  $CO_2$ .

Du côté de l'analyse des produits de réduction gazeux (fig. 2-18), on observe deux tendances. Avec TPP, le produit majoritaire est H<sub>2</sub>, contrairement à CAT et FCAT pour lesquels CO est le produit majoritaire. CAT et FCAT présentent des profils de production similaire, que ce soit avec et sans TFE. L'effet de l'acide faible est donc assez négligeable, malgré sa présence dans un ratio de 1000 par rapport à la porphyrine. Ce même ratio, en électrochimie, engendre une accélération de la catalyse d'un facteur 10<sup>4</sup>. Enfin, le ratio H<sub>2</sub>/CO ne varie quasiment pas avec et sans TFE, indiquant que le(s) mécanisme(s) à l'œuvre ne fait(font) pas intervenir de source de protons faibles. Les valeurs de TON, TOF et sélectivité catalytique (CS) extraites de ces résultats sont regroupées dans le tableau 2-3.

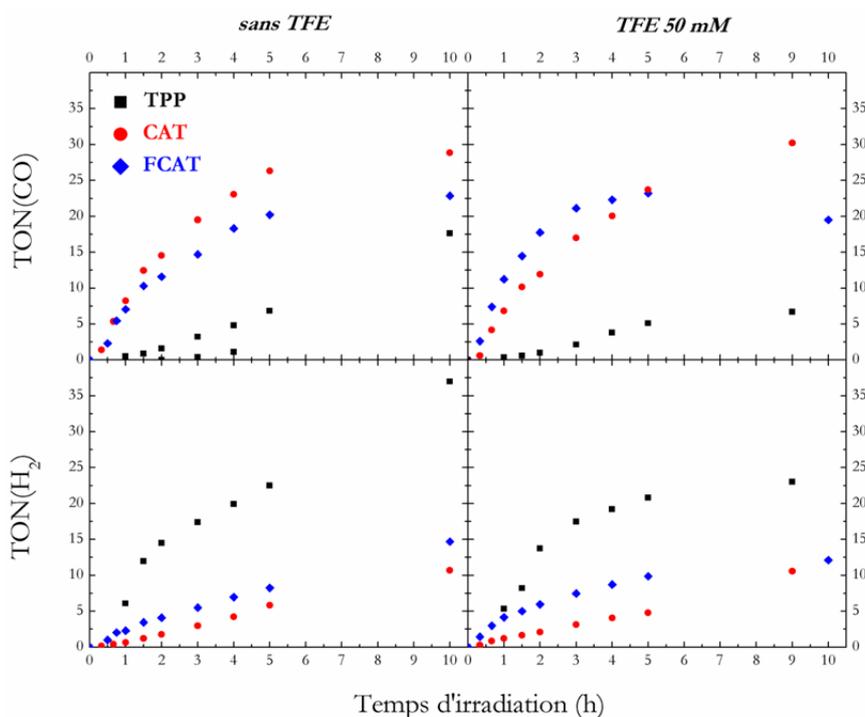


Figure 2-18. TON en CO (haut) et H<sub>2</sub> (bas) obtenus au cours de l'irradiation d'une solution d'ACN contenant TPP, CAT ou FCAT, [TEA] = 0,36 M, saturée en CO<sub>2</sub> et contenant [TFE] = 0 (gauche) ou 50 mM (droite).

L'analyse des conditions expérimentales, des suivis spectroscopiques et des produits de réduction nous a permis d'établir des différences fondamentales de mécanismes et de performances entre les trois porphyrines. En particulier, nous avons identifié la génération *in situ*, dans cette approche, de triéthylamine protonée à partir de la dégradation du donneur sacrificiel d'électrons. Cette espèce est un acide fort et crée une compétition pour l'état catalytiquement actif Fe(0) entre la réduction des protons en H<sub>2</sub> et celle du CO<sub>2</sub> en CO, au détriment de la sélectivité du processus. En parallèle, nous avons montré qu'il existe une frontière critique du domaine d'irradiation (vers 300 nm) en-deçà de laquelle la réduction du CO<sub>2</sub> est effective mais provoque, en contrepartie, une dégradation rapide du catalyseur moléculaire, limitant *de facto* son efficacité et sa longévité.

Tableau 2-3. Production de H<sub>2</sub> et CO obtenu par irradiation d'une solution d'ACN contenant 0,36 M de TEA, saturée en CO<sub>2</sub>, avec et sans TFE ; TON (après 10 h), TOF et CS (après 1 h).

	Sans TFE					TFE 50 mM				
	TON		TOF (h <sup>-1</sup> )		CS(CO)	TON		TOF (h <sup>-1</sup> )		CS(CO)
	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO	%	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO	%
TPP	37	17	5,5	/	8	23	7	5,9	/	7
CAT	10	28	0,6	7,7	93	10	30	1,2	6,3	85
FCAT	15	23	2,4	6,7	76	12	23	4,3	10,2	73

La comparaison des résultats nous a également permis de corrélérer la structure moléculaire des porphyrines au mécanisme de réduction (fig. 2-19), par ailleurs en accord avec les études menées en électrochimie. En particulier, la stabilité de l'adduit formé entre le CO<sub>2</sub> et la porphyrine au degré d'oxydation 0 est un paramètre crucial. En effet, lorsque l'adduit est stabilisé par liaisons hydrogènes, comme c'est le cas avec CAT et FCAT grâce aux groupements -OH internes, sa formation est favorisée

mais la rupture de la liaison C-O, préalable à la libération de CO, nécessite alors l'apport d'un électron supplémentaire par une autre molécule plus réductrice, à savoir ici une porphyrine à l'état Fe(0) présente en très faible quantité stationnaire. A l'inverse, lorsque l'adduit est peu ou pas stabilisé, comme c'est le cas avec TPP, le transfert d'électron nécessaire à la rupture de liaison C-O est intramoléculaire, mais la formation de l'adduit est lente et réversible, conduisant à terme à une production majoritaire de H<sub>2</sub>.

Au total, l'approche photochimique homogène est donc intrinsèquement limitée par quatre facteurs principaux :

- la nécessité d'un donneur sacrificiel conduisant à un composé secondaire délétère (acide fort) ;
- la consommation de ce donneur en quantité stœchiométrique vis-à-vis du nombre d'électrons nécessaires à la réduction de la porphyrine, augmentant le coût du processus, et qui nous conduira à étudier l'approche photoélectrochimique décrite plus loin ;
- le caractère bimoléculaire, au bilan peu efficace, des différentes étapes du processus, que ce soit la génération de la forme active du catalyseur *via* trois transferts monoélectroniques successifs (dont l'efficacité décroît graduellement) ou pour la coupure de la liaison C-O avec CAT et FCAT ;
- la nécessité d'une irradiation énergétique dans l'UV ( $280 < \lambda < 300$  nm) qui conduit à une dégradation progressive de la porphyrine, probablement *via* l'hydrogénation puis la destruction du macrocycle.

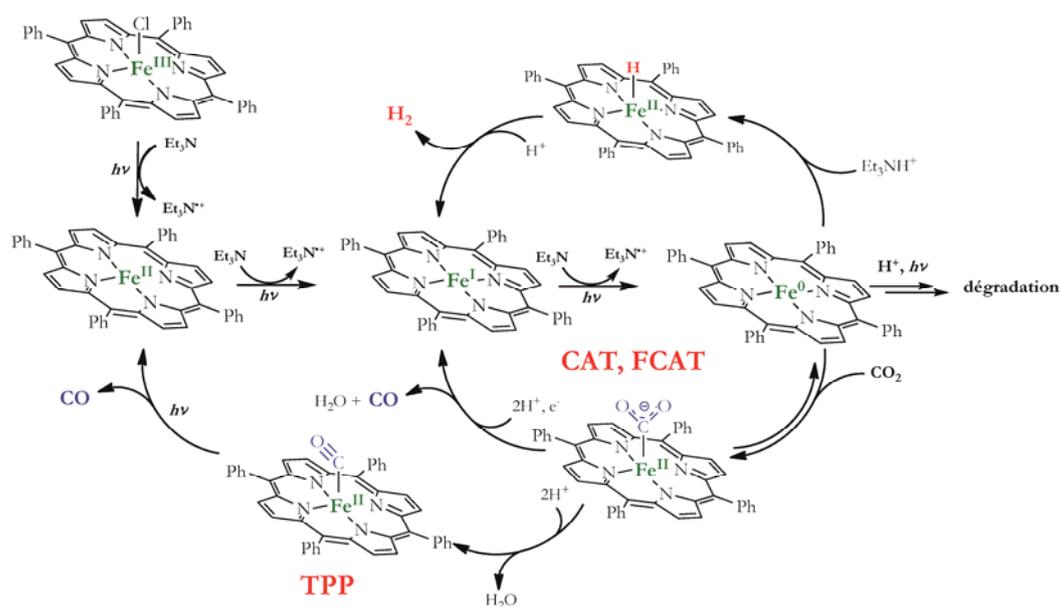


Figure 2-19. Mécanismes proposés pour la réduction photochimique du CO<sub>2</sub> en CO pour les trois porphyrines étudiées.

### iii. Approche photosensibilisée

Pour parer à la photodégradation du catalyseur du fait de l'irradiation dans l'UV, nous avons abordé la stratégie consistant à séparer l'absorption photonique et le rôle catalytique par l'ajout d'un photosensibilisateur. Ce composé pourra par ailleurs jouer le rôle de donneur d'électron supplémentaire

dans le milieu, *via* la formation de son radical anion, et ainsi améliorer l'efficacité de l'étape de coupure de la liaison C-O de l'adduit Fe(II)-CO<sub>2</sub>.

Ces études ont été menées avec CAT, dont les performances étaient les meilleures d'après nos précédents travaux. Pour cela, nous avons tout d'abord employé un complexe d'iridium (Ir(ppy)<sub>3</sub>) dont l'utilisation était déjà décrite dans la littérature.<sup>(61)</sup> Ce composé présente en effet une absorption significative dans le visible, en dehors de la zone d'absorption des porphyrines, permettant son excitation sélective par l'utilisation de filtres optiques.

La figure 2-20(A) présente ainsi les résultats obtenus, montrant une nette amélioration de la quantité de CO formé (TON d'environ 140 après 55 heures d'irradiation) tout en maintenant une bonne sélectivité catalytique envers CO (environ 93 %). Par ailleurs, l'évolution de la production de CO est linéaire dans le temps, ce qui indique une forte minoration de la dégradation du catalyseur comparé au cas sans photosensibilisateur dans lequel un plateau de production était atteint après une dizaine d'heures d'irradiation (fig. 2-18).

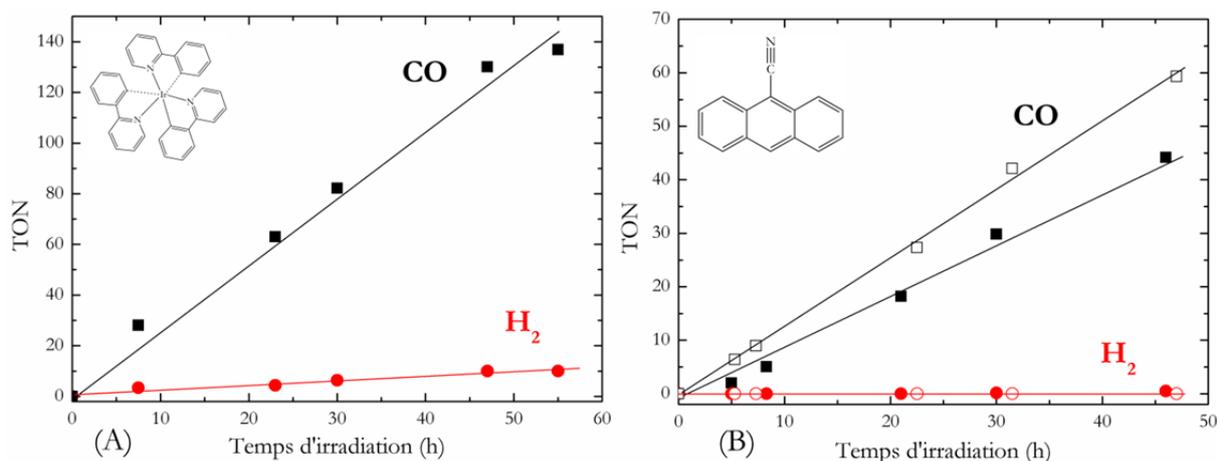


Figure 2-20. (A) TON en CO et H<sub>2</sub> obtenus au cours de l'irradiation ( $\lambda > 420$  nm) d'une solution d'ACN contenant  $[CAT] = 2 \mu\text{M}$ ,  $[TEA] = 0,36$  M,  $[Ir(ppy)_3] = 0,2$  mM (insert) et saturée en CO<sub>2</sub>. (B) TON en CO et H<sub>2</sub> obtenus au cours de l'irradiation ( $\lambda > 400$  nm) d'une solution d'ACN contenant  $[CAT] = 2 \mu\text{M}$ ,  $[TEA] = 0,36$  M (symboles pleins) ou 0,05 M (symboles ouverts),  $[9CNA] = 0,2$  mM (insert) et saturée en CO<sub>2</sub>.

Cependant, le complexe d'iridium est un composé coûteux, aussi avons-nous exploré la piste d'un composé organique de substitution, peu cher, le 9-cyanoanthracène (9CNA, fig. 2-20(B)). L'amélioration des performances est plus limitée, avec un TON en CO atteignant environ 40 après 45 heures, mais la sélectivité est excellente (quasiment 100 % en CO) et l'évolution linéaire du TON(CO) montre là encore que l'intégrité du catalyseur est maintenue. Afin de limiter la formation de TEA protonée, nous avons répété ces mesures en diminuant sa concentration (de 0,36 à 0,05 M), et le TON(CO) atteint environ 60. Le système ainsi obtenu est remarquable car il n'est constitué que de composés peu chers et fonctionne de façon efficace et sélective sous irradiation visible.

Le mécanisme d'action (fig. 2-21) du photosensibilisateur a également été étudié sur des bases thermodynamiques (potentiels standards) et à l'aide de mesures de spectrofluorimétrie (*quenching* de fluorescence). Il s'avère que c'est la forme réduite du photosensibilisateur (PS<sup>•-</sup>) qui réduit le catalyseur jusqu'à sa forme active, puis est régénéré par le donneur sacrificiel, dont le rôle est maintenant indirect. En

effet, les formes radical anion des deux composés employés présentent des potentiels standard très négatifs :  $E^0(\text{Ir}/\text{Ir}^{\cdot-}) = -2,19 \text{ V vs. SCE}$ ,<sup>(62)</sup>  $E^0(\text{CNA}/\text{CNA}^{\cdot-}) = -1,58 \text{ V vs. SCE}$ ,<sup>(63)</sup> à comparer avec  $E^0(\text{CAT}^1/\text{CAT}^0) = -1,55 \text{ V vs. SCE}$ <sup>(47)</sup>. Les voies de réduction des protons en  $\text{H}_2$  d'une part et de photodégradation d'autre part sont minorées, ce qui permet une efficacité et une longévité accrues du processus de réduction de  $\text{CO}_2$ .

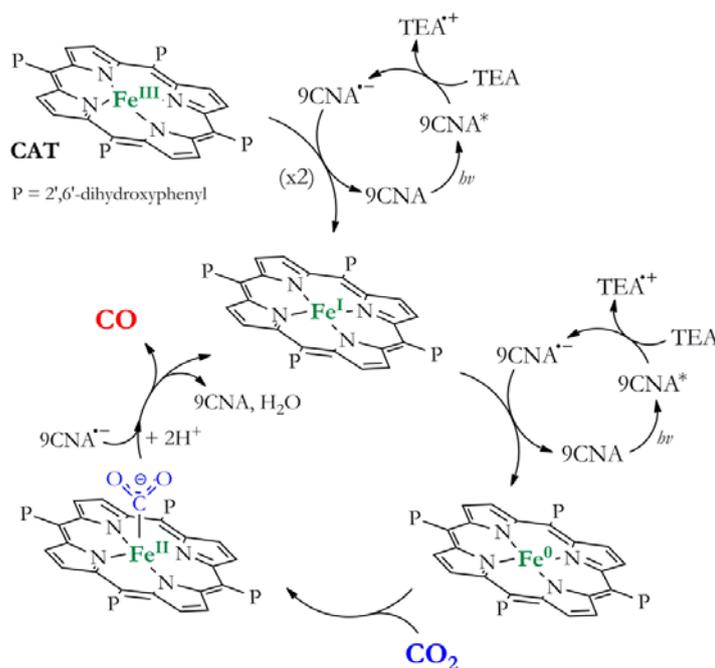


Figure 2-21. Mécanisme proposé pour la réduction photochimique du  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$  à l'aide du catalyseur CAT photosensibilisée par le 9CNA.

#### iv. Approche photoélectrochimique

Nous avons enfin exploré une approche photoélectrochimique où ce n'est plus la porphyrine qui reçoit l'énergie lumineuse mais un semi-conducteur SC (silicium dopé  $p$  ou  $p$ -Si) absorbant dans le visible. Cela permet en effet de s'affranchir de la présence d'un donneur d'électrons sacrificiel, « remplacé » ici par une photocathode. Cette approche est intéressante dans le sens où elle combine deux sources d'énergie (électrique, possiblement photovoltaïque, et lumineuse) ce qui permet d'espérer un gain très important en termes de potentiel de réduction à appliquer, de l'ordre de plusieurs centaines de mV par rapport à une approche électrochimique « classique ».

Après un long travail d'élaboration de la photoélectrode (fig. 2-22) et de la cellule de mesure, nous avons été capables d'observer une vague de réduction catalytique dans une solution d'ACN contenant TPP et saturée en  $\text{CO}_2$  (fig. 2-23), vague fortement amplifiée en présence d'un acide faible (TFE). En comparaison avec les voltammogrammes obtenus sur une électrode de carbone, un photovoltage de 350 mV a été observé, c.-à-d. un gain d'autant en termes de potentiel appliqué pour réaliser la réduction de  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$ .

Cependant, les photocathodes de  $p$ -Si, pour être actives, doivent être soumises à de délicats et drastiques traitements chimiques préalables (bains successifs dans HF et solution piranha) afin d'obtenir en surface des liaisons pendantes Si-H, ce qui rend ces photocathodes extrêmement sensibles à l'oxygène

et à l'eau (formation spontanée de liaisons Si-OH isolantes en surface). En conséquence, ces photocathodes sont très instables et se désactivent après quelques cycles, aussi il n'a pas été possible de réaliser des photoélectrolyses sur un temps suffisant pour permettre l'analyse des produits formés.

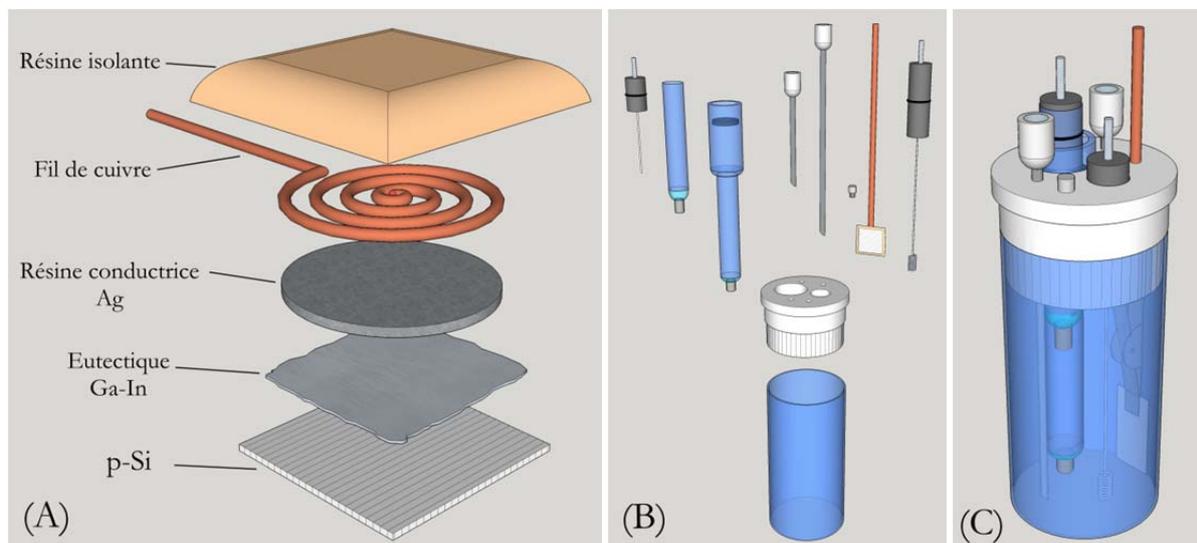


Figure 2-22. Vues éclatées (A) d'une photoélectrode SC en *p*-Si et (B) de la cellule de photoélectrochimie, et (C) vue d'ensemble de la cellule constituée.

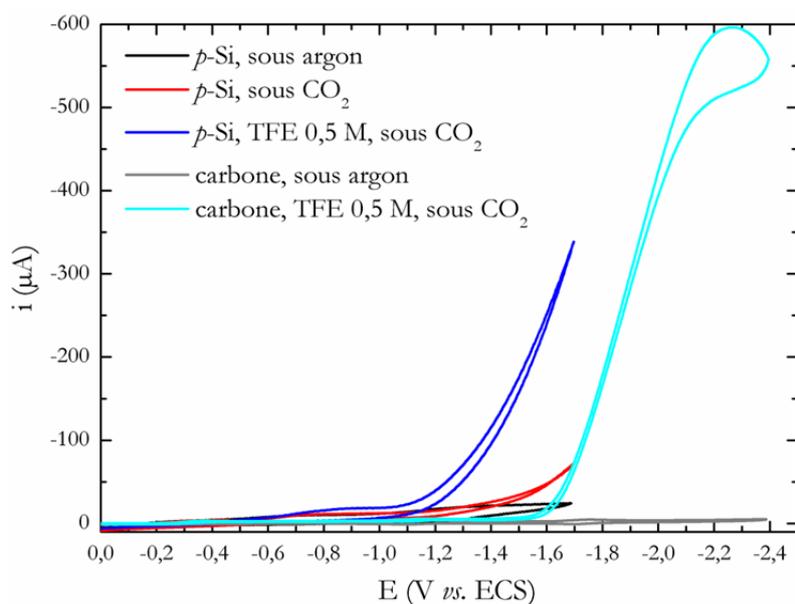


Figure 2-23. Voltammogrammes de solutions de TPP 50  $\mu$ M réalisés sur photoélectrode *p*-Si éclairée : (noir) sous argon, (rouge) sous CO<sub>2</sub> et (bleu) sous CO<sub>2</sub> avec TFE 0,5 M ; sur carbone vitreux : (gris) sous argon et (cyan) sous CO<sub>2</sub> avec TFE 0,5 M, dans un mélange ACN / DMF 95 : 5 en volume avec <sup>t</sup>Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,07 M.

Nous continuons cependant à nous intéresser à ce type d'approche de photoélectroréduction avec des SC, ce qui sera détaillé dans le chapitre suivant dédié aux projets que je souhaite développer.

#### v. Bilan

L'approche photochimique de la catalyse de réduction du CO<sub>2</sub> est un thème de recherche très actif et incroyablement diverse. L'enjeu est majeur : rendre potentiel la valorisation d'un déchet carboné, ultimement en source de combustible(s), par un processus nécessitant un minimum d'apport en énergie

sous forme d'énergie lumineuse, et a fortiori solaire. Ce schéma simple soulève néanmoins de nombreux défis auxquels nous nous attelons, tant du point de vue de la compréhension des mécanismes que du développement d'un système opérant à l'échelle du laboratoire.

Notre originalité est l'aspect *moléculaire* de nos travaux, alors que l'aspect *matériaux* via la catalyse hétérogène est plus répandu dans la communauté, notamment par les nombreux groupes travaillant autour des cellules solaires à base de semi-conducteurs. Nous avons également adopté un cahier des charges contraignant mais ouvrant le champ à une chimie très intéressante : l'utilisation de composés non nobles et non toxiques et de lumière visible. De ce point de vue, les résultats obtenus ces trois dernières années sont remarquables, et ont posé les bases de développement vers deux axes principaux : la catalyse de réduction du CO<sub>2</sub> dans l'eau et l'approche couplant un semi-conducteur et un catalyseur moléculaire.

Ces travaux ont pour le moment donné lieu à 2 publications (P18-19), 3 communications orales (SC10 à 12) et 1 communication par affiche (A8).

### 3. Bibliographie

- (1) F.-X. Coudert, P. Archirel and A. Boutin, "Molecular Dynamics Simulations of Electron–Alkali Cation Pairs in Bulk Water", *J. Phys. Chem. B* 110 (1), 607-15, 2006.
- (2) W. R. Gilks, "Markov Chain Monte Carlo" in *Encyclopedia of Biostatistics*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- (3) C. Ruckebusch, M. Sliwa, P. Pernot, A. de Juan and R. Tauler, "Comprehensive Data Analysis of Femtosecond Transient Absorption Spectra: A Review", *J. Photoch. Photobio. C* 13, 1-27, 2012.
- (4) M. Lin, M. Mostafavi, Y. Muroya, I. Lampre and Y. Katsumura, "Time-Dependent Radiolytic Yields at Room Temperature and Temperature-Dependent Absorption Spectra of the Solvated Electrons in Polyols", *Nucl. Sci. Tech.* 18 (1), 2-9, 2007.
- (5) R. I. Cukier and D. G. Nocera, "Proton-Coupled Electron Transfer", *Annu. Rev. Phys. Chem.* 49 (1), 337-69, 1998.
- (6) M. H. V. Huynh and T. J. Meyer, "Proton-Coupled Electron Transfer", *Chem. Rev.* 107 (11), 5004-64, 2007.
- (7) C. Costentin, "Electrochemical Approach to the Mechanistic Study of Proton-Coupled Electron Transfer", *Chem. Rev.* 108 (7), 2145-79, 2008.
- (8) D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G. McCafferty and T. J. Meyer, "Proton-Coupled Electron Transfer", *Chem. Rev.* 112 (7), 4016-93, 2012.
- (9) E. Fujita, "Photochemical Carbon Dioxide Reduction with Metal Complexes", *Coord. Chem. Rev.* 185-186, 373-84, 1999.
- (10) R. J. Debus, B. A. Barry, I. Sithole, G. T. Babcock and L. McIntosh, "Directed Mutagenesis Indicates That the Donor to P<sub>680</sub><sup>+</sup> In Photosystem II is Tyrosine-161 of the D1 Polypeptide", *Biochemistry* 27 (26), 9071-74, 1988.
- (11) R. J. Boerner and B. A. Barry, "Isotopic Labeling and EPR Spectroscopy Show That a Tyrosine Residue is the Terminal Electron donor, Z, in Manganese-depleted Photosystem II Preparations", *J. Biol. Chem.* 268 (23), 17151-54, 1993.
- (12) T. J. Meyer, M. H. V. Huynh and H. H. Thorp, "The Possible Role of Proton-Coupled Electron Transfer (PCEIT) in Water Oxidation by Photosystem II", *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (28), 5284-304, 2007.
- (13) B. M. Sjöberg, P. Reichard, A. Gräslund and A. Ehrenberg, "The Tyrosine Free Radical in Ribonucleotide Reductase from Escherichia Coli", *J. Biol. Chem.* 253 (19), 6863-65, 1978.
- (14) J. Stubbe and W. A. van der Donk, "Protein Radicals in Enzyme Catalysis", *Chem. Rev.* 98 (2), 705-62, 1998.
- (15) J. Stubbe, D. G. Nocera, C. S. Yee and M. C. Y. Chang, "Radical Initiation in the Class I Ribonucleotide Reductase: Long-Range Proton-Coupled Electron Transfer?", *Chem. Rev.* 103 (6), 2167-202, 2003.

- (16) S. Ferguson-Miller and G. T. Babcock, "Heme/Copper Terminal Oxidases", *Chem. Rev.* 96 (7), 2889-908, [1996](#).
- (17) G. T. Babcock, "How Oxygen is Activated and Reduced in Respiration", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96 (23), 12971-73, [1999](#).
- (18) J. R. Milligan, J. A. Aguilera, O. Hoang, A. Ly, N. Q. Tran and J. F. Ward, "Repair of Guanyl Radicals in Plasmid DNA by Electron Transfer Is Coupled to Proton Transfer", *J. Am. Chem. Soc.* 126 (6), 1682-87, [2004](#).
- (19) O. B. Morozova, A. S. Kiryutin, R. Z. Sagdeev and A. V. Yurkovskaya, "Electron Transfer between Guanosine Radical and Amino Acids in Aqueous Solution. 1. Reduction of Guanosine Radical by Tyrosine", *J. Phys. Chem. B* 111 (25), 7439-48, [2007](#).
- (20) J. M. Keough, D. L. Jenson, A. N. Zuniga and B. A. Barry, "Proton Coupled Electron Transfer and Redox-Active Tyrosine Z in the Photosynthetic Oxygen-Evolving Complex", *J. Am. Chem. Soc.* 133 (29), 11084-87, [2011](#).
- (21) J. M. Keough, A. N. Zuniga, D. L. Jenson and B. A. Barry, "Redox Control and Hydrogen Bonding Networks: Proton-Coupled Electron Transfer Reactions and Tyrosine Z in the Photosynthetic Oxygen-Evolving Complex", *J. Phys. Chem. B* 117 (5), 1296-307, [2013](#).
- (22) B. A. Barry, J. Chen, J. Keough, D. Jenson, A. Offenbacher and C. Pagba, "Proton-Coupled Electron Transfer and Redox-Active Tyrosines: Structure and Function of the Tyrosyl Radicals in Ribonucleotide Reductase and Photosystem II", *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (4), 543-54, [2012](#).
- (23) C. V. Pagba and B. A. Barry, "Redox-Induced Conformational Switching in Photosystem-II-Inspired Biomimetic Peptides: A UV Resonance Raman Study", *J. Phys. Chem. B* 116 (35), 10590-99, [2012](#).
- (24) J.-M. Saveant, "Electrochemical Approach to Proton-Coupled Electron Transfers: Recent Advances", *Energy Environ. Sci.* 5 (7), 7718-31, [2012](#).
- (25) H. D. Gafney and A. W. Adamson, "Excited State Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> as an Electron-transfer Reductant", *J. Am. Chem. Soc.* 94 (23), 8238-39, [1972](#).
- (26) R. Bensasson, C. Salet and V. Balzani, "Laser Flash Spectroscopy of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) in Solution", *J. Am. Chem. Soc.* 98 (12), 3722-24, [1976](#).
- (27) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. Von Zelewsky, "Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry and Chemiluminescence", *Coord. Chem. Rev.* 84, 85-277, [1988](#).
- (28) V. Balzani and A. Juris, "Photochemistry and Photophysics of Ru(II)-Polypyridine Complexes in the Bologna Group. From Early Studies to Recent Developments", *Coord. Chem. Rev.* 211 (1), 97-115, [2001](#).
- (29) P. Muller and K. Brettel, "[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> as a Reference in Transient Absorption Spectroscopy: Differential Absorption Coefficients for Formation of the Long-lived <sup>3</sup>MLCT Excited State", *Photochem. Photobiol. Sci.* 11 (4), 632-36, [2012](#).
- (30) N. Agmon, "The Grotthuss Mechanism", *Chem. Phys. Lett.* 244, 456-62, [1995](#).
- (31) D. Marx, "Proton Transfer 200 Years after von Grotthuss: Insights from *Ab Initio* Simulations", *ChemPhysChem* 7 (9), 1848-70, [2006](#).
- (32) T. Irebo, S. Y. Reece, M. Sjödin, D. G. Nocera and L. Hammarström, "Proton-Coupled Electron Transfer of Tyrosine Oxidation: Buffer Dependence and Parallel Mechanisms", *J. Am. Chem. Soc.* 129 (50), 15462-64, [2007](#).
- (33) M. Sjödin, S. Styring, B. Akermark, L. Sun and L. Hammarström, "Proton-Coupled Electron Transfer from Tyrosine in a Tyrosine-Ruthenium-tris-Bipyridine Complex: Comparison with Tyrosine Z Oxidation in Photosystem II", *J. Am. Chem. Soc.* 122 (16), 3932-36, [2000](#).
- (34) C. Knight and G. A. Voth, "The Curious Case of the Hydrated Proton", *Acc. Chem. Res.* 45 (1), 101-09, [2012](#).
- (35) M. Aresta and A. Dibenedetto, "Utilisation of CO<sub>2</sub> as a Chemical Feedstock: Opportunities and Challenges", *Dalton Trans.*(28), 2975-92, [2007](#).
- (36) *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, M. Aresta, ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, [2010](#).
- (37) E. Barton Cole and A. B. Bocarsly, "Photochemical, Electrochemical, and Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide" in *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, p. 291-316, M. Aresta, ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, [2010](#).
- (38) E. J. Maginn, "What to Do with CO<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (24), 3478-79, [2010](#).

- (39) M. Aresta, A. Dibenedetto and A. Angelini, "Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO<sub>2</sub> to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO<sub>2</sub>", *Chem. Rev.* 114 (3), 1709-42, [2014](#).
- (40) K. P. Kuhl, T. Hatsukade, E. R. Cave, D. N. Abram, J. Kibsgaard and T. F. Jaramillo, "Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane and Methanol on Transition Metal Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.* 136 (40), 14107-13, [2014](#).
- (41) N. W. Krase and V. L. Gaddy, "Synthesis of Urea from Ammonia and Carbon Dioxide", *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (7), 611-15, [1922](#).
- (42) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, "Transformation of Carbon Dioxide with Homogeneous Transition-Metal Catalysts: A Molecular Solution to a Global Challenge?", *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (37), 8510-37, [2011](#).
- (43) I. Bhugun, D. Lexa and J.-M. Savéant, "Ultraefficient Selective Homogeneous Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by an Iron(0) Porphyrin Associated with a Weak Brønsted Acid Cocatalyst", *J. Am. Chem. Soc.* 116 (11), 5015-16, [1994](#).
- (44) I. Bhugun, D. Lexa and J.-M. Savéant, "Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins: Synergistic Effect of Weak Brønsted Acids", *J. Am. Chem. Soc.* 118 (7), 1769-76, [1996](#).
- (45) I. Bhugun, D. Lexa and J.-M. Savéant, "Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins. Synergistic Effect of Lewis Acid Cations", *J. Phys. Chem.* 100 (51), 19981-85, [1996](#).
- (46) C. Costentin, S. Drouet, M. Robert and J.-M. Savéant, "Turnover Numbers, Turnover Frequencies, and Overpotential in Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Cyclic Voltammetry and Preparative-Scale Electrolysis", *J. Am. Chem. Soc.* 134 (27), 11235-42, [2012](#).
- (47) C. Costentin, S. Drouet, M. Robert and J.-M. Savéant, "A Local Proton Source Enhances CO<sub>2</sub> Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst", *Science* 338 (6103), 90-94, [2012](#).
- (48) C. Costentin, M. Robert and J.-M. Savéant, "Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide", *Chem. Soc. Rev.* 42 (6), 2423-36, [2013](#).
- (49) C. Costentin, G. Passard, M. Robert and J.-M. Savéant, "Pendant Acid-Base Groups in Molecular Catalysts: H-Bond Promoters or Proton Relays? Mechanisms of the Conversion of CO<sub>2</sub> to CO by Electrogenated Iron(0)Porphyrins Bearing Prepositioned Phenol Functionalities", *J. Am. Chem. Soc.* 136 (33), 11821-29, [2014](#).
- (50) C. Costentin, G. Passard, M. Robert and J.-M. Savéant, "Ultraefficient Homogeneous Catalyst for the CO<sub>2</sub>-to-CO Electrochemical Conversion", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 111 (42), 14990-4, [2014](#).
- (51) C. Costentin and J.-M. Savéant, "Multielectron, Multistep Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions: Benchmarking of Homogeneous Catalysts", *ChemElectroChem* 1 (7), 1226-36, [2014](#).
- (52) C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant and A. Tatin, "Efficient and Selective Molecular Catalyst for the CO<sub>2</sub>-to-CO Electrochemical Conversion in Water", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 112 (22), 6882-86, [2015](#).
- (53) C. D. Windle and R. N. Perutz, "Advances in Molecular Photocatalytic and Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction", *Coord. Chem. Rev.* 256, 2562-70, [2012](#).
- (54) K. S. Suslick and R. A. Watson, "Photochemical Reduction of Nitrate and Nitrite by Manganese and Iron Porphyrins", *Inorg. Chem.* 30, 912-19, [1991](#).
- (55) K. S. Suslick and R. A. Watson, "The Photochemistry of Chromium, Manganese and Iron Porphyrin Complexes", *New J. Chem.* 16, 633-42, [1992](#).
- (56) S. N. Terekhov and S. G. Kruglik, "Photoreduction of Ferric-tetraphenylporphyrin in Oxygen-containing Solvents Revealed by Resonance Raman and Absorption Spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.* 245 (2-3), 268-72, [1995](#).
- (57) W. Zhongcheng and M. D. Ryan, "Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of Iron Porphyrins in the Presence of Nitrite", *Inorg. Chim. Acta* 314, 49-57, [2001](#).
- (58) Karl Kadish, R. Guilard and K. M. Smith, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, CA, [2003](#).
- (59) T. Dhanasekaran, J. Grodkowski, P. Neta, P. Hambright and E. Fujita, "p-Terphenyl-Sensitized Photoreduction of CO<sub>2</sub> with Cobalt and Iron Porphyrins. Interaction between CO and Reduced Metalloporphyrins", *J. Phys. Chem. A* 103 (38), 7742-48, [1999](#).
- (60) J. Grodkowski, D. Behar, P. Neta and P. Hambright, "Iron Porphyrin-Catalyzed Reduction of CO<sub>2</sub>. Photochemical and Radiation Chemical Studies", *J. Phys. Chem. A* 101 (3), 248-54, [1997](#).

- (61) V. S. Thoi, N. Kornienko, C. G. Margarit, P. Yang and C. J. Chang, "Visible-Light Photoredox Catalysis: Selective Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide by a Nickel N-Heterocyclic Carbene-Isoquinoline Complex", *J. Am. Chem. Soc.* 135 (38), 14413-24, 2013.
- (62) C. K. Prier, D. A. Rankic and D. W. C. MacMillan, "Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis", *Chem. Rev.* 113 (7), 5322-63, 2013.
- (63) J. Eriksen and C. S. Foote, "Electron-transfer fluorescence quenching and exciplexes of cyano-substituted anthracenes", *J. Phys. Chem.* 82 (25), 2659-62, 1978.



## Chapitre 3 – Perspectives & Projets

### 1. Le Soleil dans nos réservoirs

La lumière du Soleil, responsable de la vie sur Terre, représente une source d'énergie primaire inépuisable pour la planète. Les sociétés modernes sont principalement basées sur la consommation massive (plus de 80 %) de carburants fossiles qui trouvent leur origine, remontant à des temps géologiques, dans l'utilisation du Soleil comme source d'énergie par les organismes photosynthétiques. Dans le contexte actuel de recherche d'alternatives viables aux énergies fossiles, il existe un intérêt stratégique à développer des technologies basées sur l'énergie solaire pour la production massive de composés chimiques, en explorant de multiples voies.<sup>(1-11)</sup> A titre d'exemple, il a été calculé que la conversion de 10 % de l'énergie solaire reçue en utilisant 0,3 % des surfaces émergées de la planète permettrait d'assurer les besoins mondiaux en énergie prévus en 2050.<sup>(12)</sup>

Le « solaire thermique » et le photovoltaïque sont aujourd'hui des moyens établis et fiables pour la production d'électricité (à grande échelle ou localement), mais la faible densité d'énergie de la lumière solaire et son alternance jour/nuit rendent son utilisation directe et généralisée non envisageable, alors que des sources à haute densité d'énergie (comparables aux carburants liquides) mobiles et de petite dimension sont nécessaires indépendamment du jour, de la nuit et de la localisation géographique. Dans la suite de cette introduction, je prendrai l'exemple symbolique du secteur du transport<sup>(13)</sup> qui repose quasiment exclusivement sur les énergies fossiles.

#### a. Carburants « solaires » (*Solar Fuels*)

Si l'on considère les technologies automobiles actuelles, une alternative aux énergies fossiles serait l'utilisation, comme vecteurs d'énergie, d'une ou plusieurs molécules qui stockeraient l'énergie solaire et pourraient la restituer à la demande et facilement, sur un mode comparable à celui des carburants fossiles. Parmi les carburants solaires existants, on peut citer ceux basés sur la photosynthèse *naturelle*, comme la croissance de biomasse puis sa transformation en carburants (par exemple le « bioéthanol » intégré à l'essence, SP95-E10, ou le Superéthanol E85). Cependant, les contraintes en termes de surfaces cultivables, de ressource en eau, de temps de croissance des végétaux, de variations météorologiques ou de maladies plaident avantageusement en faveur du développement de processus *artificiels* pour produire massivement les composés cibles.<sup>(7)</sup> Actuellement, l'appellation *carburant solaire* se réfère principalement à la génération de dihydrogène (H<sub>2</sub>) à partir de l'eau, mais également aux composés dérivés du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)<sup>(10)</sup> comme le monoxyde de carbone (CO), l'acide méthanoïque (HCOOH), le méthane (CH<sub>4</sub>) ou encore le méthanol (CH<sub>3</sub>OH). Dans le domaine de la photoréduction du CO<sub>2</sub>,<sup>(14-16)</sup> l'étude de molécules et de complexes servant de photocatalyseurs est très active, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent dédié à l'approche moléculaire, mais la tendance actuelle pour de possibles applications

à grande échelle semble se diriger vers une approche hétérogène de la catalyse, *via* l'utilisation de photocatalyseurs et/ou de substrat en phase solide.<sup>(17)</sup>

### **b. De la réduction du CO<sub>2</sub> aux carburants solaires**

Alors que la technologie basée sur la production de dihydrogène à partir de l'eau, puis son oxydation à température ambiante dans une pile à combustible, pourrait devenir à terme la solution pour le transport compte tenu de l'abondance de la ressource et de l'absence d'émission de polluants, il existe actuellement de nombreux problèmes et limites à l'utilisation du dihydrogène.<sup>(18, 19)</sup> En particulier, le simple stockage à température ambiante rend cette technologie difficilement généralisable. En effet, un réservoir d'essence typique de 60 litres permettrait de stocker environ 4 kg de H<sub>2</sub> liquide (correspondant à une autonomie d'environ 400 km), mais nécessiterait d'être maintenu en dessous de la température de liquéfaction de H<sub>2</sub>, soit -253 °C. Obtenir une autonomie comparable en compressant le gaz H<sub>2</sub> nécessiterait d'atteindre de très hautes pressions (de l'ordre de 700 bars), ce qui pose de façon évidente des problèmes de fiabilité et de sécurité.<sup>(20)</sup>

Une autre voie à explorer est la génération de carburants solaires à partir de CO<sub>2</sub>, et en particulier la production de méthanol et de méthane. De nos jours, le méthane (composant 50 à 60 % du gaz naturel) est une source d'énergie majeure, et l'obtenir industriellement à partir de CO<sub>2</sub> et d'une source d'énergie renouvelable est un enjeu stratégique.<sup>(21)</sup> Son utilisation serait ainsi durable et neutre du point de vue de l'empreinte carbone, à condition que l'hydrogène nécessaire à sa production (*via* la méthanisation du CO<sub>2</sub>) provienne lui aussi d'une source renouvelable. L'utilisation de méthanol comme carburant pourrait également représenter une transition douce entre les technologies actuelles utilisées dans les transports et une stratégie basée sur le dihydrogène à plus long terme. Le méthanol peut d'ailleurs être vu comme une molécule stockant de l'hydrogène et capable de le libérer par réformage catalytique ou par la synthèse d'alcane ou alcène supérieurs. Enfin, le méthanol est une excellente matière première pour les piles à combustible, permettant ainsi un remplacement graduel des moteurs à combustion interne par des piles à combustible au méthanol.<sup>(22)</sup> Ces deux molécules (méthane et méthanol) présentent par ailleurs l'énorme avantage d'être compatibles avec les réseaux de transport et de distribution d'énergie existants.

Il apparaît donc que la (photo)réduction efficace et sélective du CO<sub>2</sub> en méthane ou en méthanol est un processus à très fort potentiel qui, de façon schématique, peut être réalisée directement (en une étape) ou indirectement (en deux étapes ou davantage). Les paragraphes suivants, à vocation didactique, présente les différentes options d'utilisation de la lumière pour mener la réduction de CO<sub>2</sub> pour aboutir à une stratégie solaire.

### **c. Réduction indirecte (séquentielle) du CO<sub>2</sub>**

La réduction de CO<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>O en méthanol (éq. 3.1), méthane (éq. 3.2) voire d'autres produits à température ambiante est une réaction très endothermique ( $\Delta H^0 = +726$  et  $+890$  kJ mol<sup>-1</sup> pour le méthanol et le méthane, respectivement)<sup>(23)</sup>, et nécessite donc un apport d'énergie important qui sera

stockée sous forme de liaisons chimiques (principalement C-H), dont la densité d'énergie est forte. Cette énergie sera ensuite libérée lors de l'oxydation de ce carburant.



Plusieurs stratégies sont envisageables pour utiliser la lumière solaire comme source d'énergie primaire et renouvelable pour réduire le CO<sub>2</sub> en carburants. Une première possibilité consiste en un processus en deux étapes : la lumière est convertie en électricité par voie photovoltaïque, puis cette électricité est utilisée pour réaliser la réduction électrochimique de CO<sub>2</sub>, l'électricité pouvant également provenir d'autres sources renouvelables (comme l'éolien). Le couplage de l'électricité et de la production ultérieure de carburants est une alternative à l'utilisation de batteries (ou d'autres dispositifs de stockage de charge) avec pour avantage l'utilisation de composés organiques à la place des métaux des batteries (comme le lithium, ressource limitée). Le principal atout de cette approche séquentielle est que la technologie actuelle des panneaux photovoltaïques est bien développée et mature, avec des rendements dépassant 45 % pour les cellules solaires les plus performantes.<sup>(24)</sup> Par ailleurs, tout progrès obtenu du côté photovoltaïque aura de fait un impact bénéfique sur la production de carburants solaires, faisant de cette approche une technologie complémentaire (qu'on pourrait d'ailleurs qualifier d'opportuniste) et non pas compétitrice.

L'utilisation la plus évidente de l'électricité photovoltaïque serait donc la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub>, et cette approche ouvre de nombreuses opportunités étant donné que l'efficacité faradique de conversion électrochimique du CO<sub>2</sub> (c.-à-d. le nombre d'électrons consommés pour réduire CO<sub>2</sub>) atteint actuellement des valeurs (rendements) très élevées. L'un des principaux problèmes de la réduction électrochimique est que ce processus nécessite un surpotentiel et qu'il est en général peu sélectif vis-à-vis du produit formé, nécessitant *a posteriori* de complexes (et coûteux) procédés de séparation des produits. A la différence de la réaction de réduction de l'eau qui ne conduit qu'à la formation de H<sub>2</sub>, la réduction de CO<sub>2</sub> peut en effet mener à un large panel de composés (cf. éq. (2.3) à (2.8)), solides comme le carbone, liquides comme le méthanol, les acides méthanoïque ou oxalique, et gazeux comme le monoxyde de carbone ou le méthane, pour ne citer que les composés à un atome de carbone. La sélectivité du processus est donc un enjeu majeur de recherche. Il a par exemple été montré que l'efficacité autant que la sélectivité dépendent intimement de la nature de l'électrode et de l'électrolyte, ainsi que du potentiel appliqué. Parmi le panel d'électrodes métalliques étudiées,<sup>(25)</sup> le cuivre se distingue car il favorise la production de méthanol (et d'autres alcools), d'aldéhydes et même d'hydrocarbures légers,<sup>(26-29)</sup> bien que la désactivation de l'électrode soit une limite généralement observée. En outre, les électrodes de cuivre favorisent la réduction de CO<sub>2</sub> vis-à-vis de celle de l'eau (nous reviendrons sur cette compétition). L'électrolyse de l'eau étant une technologie bien établie et très documentée, on peut parier sur le fait que la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> est une solution d'avenir viable, étant entendu que les questions de sélectivité et d'efficacité doivent être optimisées.

Pour mieux appréhender les différents enjeux de la réduction photochimique du CO<sub>2</sub>, les paragraphes suivants s'attachent à présenter l'utilisation de photons de différentes énergies pour mener ce processus

(question soulevée depuis fort longtemps)<sup>(30)</sup>, avec pour objectif ultime l'emploi de photons du domaine visible.

#### ***d. Photolyse directe de CO<sub>2</sub> sous irradiation UV profond***

Une voie encore peu explorée d'utilisation de l'électricité pour transformer CO<sub>2</sub> est sa photolyse directe, sous lumière artificielle et en l'absence d'agent réducteur, pour générer CO et O<sub>2</sub> (3.3).<sup>(31, 32)</sup>



La molécule de CO<sub>2</sub> présente une absorption optique en deçà de 200 nm (UV profonds), une région spectrale nécessitant des dispositifs expérimentaux particuliers (quartz ultra pur notamment) et pour laquelle assez peu de sources de lumière sont disponibles. De telles sources artificielles peuvent être obtenues grâce à l'utilisation de lampes à vapeurs de deutérium ou de mercure (lumière quasi-monochromatique à 165 et 185 nm, respectivement) qui peuvent être alimentées par des dispositifs photovoltaïques. Le point clé est ici d'évaluer le rendement quantique et l'efficacité du processus de coupure de la molécule de CO<sub>2</sub> d'un point de vue de la consommation en énergie (c.-à-d. la consommation d'énergie globale par mole de CO<sub>2</sub> convertie) et d'optimiser ces paramètres. Par exemple, le rendement de conversion électricité-photons UV profonds d'une lampe à vapeur de mercure est environ deux fois plus faible que pour une source d'UV standard (typiquement 254 nm). Le bilan énergétique de l'utilisation de telles sources est donc intrinsèquement moins favorable, même si, à l'heure actuelle, cette stratégie est loin d'être optimisée. L'utilisation de lampes au deutérium (les lampes à vapeur de mercure possédant une portion importante de leur spectre d'émission dans une région non utile pour l'activation de CO<sub>2</sub>) comme la mise au point d'une géométrie de réacteur optimisant l'absorption des photons sont des pistes à explorer pour améliorer le bilan du processus.<sup>(33, 34)</sup>

CO est un composé de base de grande importance pour l'industrie,<sup>(35)</sup> y compris à grande échelle, par exemple pour la synthèse du méthanol<sup>(36-39)</sup> ou le procédé Fischer-Tropsch,<sup>(40-42)</sup> aussi la photolyse directe de CO<sub>2</sub> en CO constitue un enjeu non négligeable, à condition d'atteindre une efficacité globale raisonnable. En ce sens, l'approche séquentielle (réduction sélective de CO<sub>2</sub> en CO puis utilisation de CO dans un second processus) est une stratégie prometteuse et pour laquelle nous avons conduits de nombreux travaux au Laboratoire, tant du point électrochimique que photochimique. Notons à ce propos que les processus utilisant CO comme réactant sont nombreux et bien décrits, notamment du fait de la plus grande réactivité de CO et de la (relative) facilité à le convertir en méthanol et d'autres composés.

La réduction photochimique du CO<sub>2</sub> est un processus pouvant être réalisé en phase gazeuse mais également à la surface d'un catalyseur solide afin d'améliorer l'efficacité du processus. Elle nécessite la présence de H<sub>2</sub>, d'eau ou d'un autre agent réducteur (de préférence renouvelable) comme source d'atomes d'hydrogène. L'utilisation de dihydrogène présente l'avantage de ne pas interférer avec la photoactivation de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ne présentant pas d'absorption dans l'UV profond. Des travaux ont d'ailleurs montré la validité de cette approche pour la production sélective de méthane.<sup>(34)</sup>

Le principal inconvénient de cette approche pour la production à grande échelle de méthane réside justement dans le besoin en  $H_2$  comme réactant (sa production actuelle est essentiellement assurée par vaporeformage du méthane). Une alternative consistant en une réaction photocatalytique impliquant  $CO_2$  et  $H_2O$  comme source d'atomes d'hydrogène est donc attrayante, mais la section efficace d'absorption de l'eau dans l'UV profond étant importante, elle entre en interférence avec l'activation de  $CO_2$ , d'autant plus que la teneur en eau est importante. Dans ce type de processus, le contrôle du ratio  $CO_2/H_2O$  est donc un point clé. Des travaux ont par exemple montré que l'efficacité de conversion de  $CO_2$  diminuait en fonction de la teneur en vapeur d'eau, et qu'en présence d'eau, le méthane était le principal (voire le seul) produit formé.<sup>(33)</sup>

Dans cette approche de photolyse directe par UV profond, un important travail est entrepris quant à la nature du catalyseur et à l'analyse mécanistique du processus. En particulier, le développement d'un catalyseur solide à même d'adsorber  $CO_2$  et d'absorber efficacement les photons permettrait d'améliorer l'activation de  $CO_2$  en favorisant les transferts d'électron(s) et de proton(s), notamment grâce à l'immobilisation des réactants à la surface (voire leur confinement). Des travaux se sont intéressés à des solides possédant des propriétés basiques (comme des zéolithes)<sup>(43)</sup> permettant aux espèces adsorbées d'être analogues à des carbonates et ont donné des résultats prometteurs en termes de production de  $CH_4$ . Un gros travail sur l'architecture du catalyseur comme de ses propriétés physiques (absorption optique, séparation de charges et leur durée de vie, niveaux d'énergie, etc.) reste à mener, avec l'appui de calculs théoriques.

### ***e. Réduction photocatalytique de $CO_2$ sous irradiation UV***

Depuis le travail pionnier de Fujishima et Honda sur la « photolyse électrochimique » de l'eau en  $H_2$  à l'aide de  $TiO_2$ ,<sup>(44)</sup> de nombreux travaux ont été consacrés à la production photocatalytique de dihydrogène. Les photocatalyseurs basés sur des semi-conducteurs (SC) à grands gaps comme  $TiO_2$ , nécessitant donc une irradiation par des photons UV, en sont les meilleurs exemples, atteignant des rendements quantiques jusqu'à 40 % en  $H_2$ . Il a par ailleurs été montré que l'adjonction de nanoparticules (NP) métalliques déposées à leur surface en guise de co-catalyseur accroît significativement l'efficacité du processus.<sup>(45-47)</sup>

La réduction photocatalytique de  $CO_2$  est bien plus difficile et les rendements actuellement atteints sont bien moindres que pour la production de  $H_2$  à partir de l'eau. Les raisons tiennent autant de facteurs thermodynamiques que cinétiques. Tout d'abord, la réduction de  $CO_2$  nécessite, quel que soit le produit formé, un électron de potentiel plus réducteur que pour réduire l'eau (frein *thermodynamique*). En outre, les réactions de réduction de  $CO_2$  font pour la plupart intervenir le transfert de plusieurs électrons et plusieurs protons (frein *cinétique*), de façon consécutive ou simultanée selon la nature du mécanisme, alors qu'un seul transfert d'électron permet schématiquement la réduction de protons en  $H_2$ . Ceci explique également pourquoi la présence d'eau, bien que source séduisante d'atomes d'hydrogène, est souvent néfaste à la réduction de  $CO_2$ ,  $H_2$  étant alors un produit de réduction compétitif couramment observé parmi les produits de réduction photochimique.

Au cours de la photosynthèse naturelle, les organismes photosynthétiques sont capables de réduire  $\text{CO}_2$  avec  $\text{H}_2\text{O}$  sous irradiation solaire et de la convertir en biomasse et en source d'énergie. La complexité de la machinerie naturelle est telle que l'approche photosynthèse artificielle,<sup>(48)</sup> loin de l'imiter, s'attache à en simplifier (souvent à l'extrême) le schéma. La plupart des travaux repose en effet sur un seul composé (le photocatalyseur) dont le rôle est multiple : absorption photonique, séparation et transport de charges, adsorption du substrat, réduction/coupage de liaison (par exemple une liaison  $\text{C}=\text{O}$  lors de la réduction de  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$ ), alliés à une bonne sélectivité et une grande robustesse. La sensibilisation (extension et /ou modification du domaine d'absorption photonique), la modulation du gap et le contrôle de la géométrie de surface sont des approches également déployées avec les SCs pour obtenir les propriétés désirées.

La plupart des études sur la réduction photocatalytique du  $\text{CO}_2$  a été réalisée avec  $\text{TiO}_2$  sous forme anatase comme photocatalyseur (comme le très répandu Degussa P25 contenant environ 75 % d'anatase pour 25% de forme rutile).<sup>(49-53)</sup> Ceci n'est pas surprenant compte tenu des propriétés de  $\text{TiO}_2$  : composé très accessible et très largement documenté, de faible toxicité, stable, fortement absorbant dans l'UV et ayant démontré ses grandes performances dans l'oxydation photocatalytique de l'eau. Cependant, le choix de  $\text{TiO}_2$  pour la production de carburants solaires n'est sans doute pas adéquat, principalement du fait de l'absence d'absorption dans le domaine visible du par son gap important (autour de 3,2 eV), limitant son absorption optique aux longueurs d'onde en deçà de 380 nm. Or, le spectre solaire ne contient qu'environ 4 % de rayonnement UV capable d'exciter  $\text{TiO}_2$ , alors qu'environ 50 % de ce spectre est dans le domaine visible.

Aussi, il est sans doute nécessaire d'orienter les recherches vers d'autres SCs dont les propriétés répondent davantage au cahier des charges de la production de carburants solaires.

Pour cela, de nombreux travaux ont été dédiés à étendre la réponse photonique de  $\text{TiO}_2$  *via* le dopage avec des métaux (platine, palladium, rhodium etc., à hauteur de quelques %)<sup>(54)</sup> ou des éléments non-métalliques (comme l'azote ou le soufre, créant des vacances en oxygène), conduisant à un rétrécissement du gap. Cependant, la photocorrosion du matériau (migration des ions de dopage en dehors du réseau de  $\text{TiO}_2$ ) est un problème généralement rencontré lors des réactions catalytiques réalisées dans l'eau,<sup>(55)</sup> menant à une désactivation parfois rapide du catalyseur. Par ailleurs, les procédés de fabrication de  $\text{TiO}_2$  dopés sont délicats et conduisent à un manque de reproductibilité stricte des propriétés du matériau (contrôle fin de la teneur en dopant, conditions de traitement thermique, structuration de surface, etc.). Le dopage *via* le dépôt d'une couche de NPs métalliques possédant des bandes plasmon de surface, comme l'or à hauteur de 1 % en masse, a montré de bons résultats.<sup>(18, 19, 56)</sup> Les propriétés optiques des NPs d'or permettent en effet d'étendre le spectre d'absorption dans le visible, son caractère noble le protégeant de la corrosion. De la même manière que la sensibilisation par une molécule organique, les particules d'or en surface injectent un électron dans la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  mais peuvent également jouer le rôle de site catalytique. Enfin, la (nano)structuration du matériaux et les différentes morphologies possibles permettent également un ajustement des propriétés optiques tout en y ajoutant des propriétés d'adsorption (grande surface spécifique des matériaux poreux par exemple).

Cependant, aucun de ces photocatalyseurs basés sur  $\text{TiO}_2$  et possédant une absorption dans le domaine visible n'a pour l'instant été capable de réaliser la réduction photocatalytique de  $\text{CO}_2$  avec de hauts rendements. Ceci n'est finalement pas surprenant si on garde à l'esprit que le potentiel auquel la réduction de  $\text{CO}_2$  est réalisée est bien plus négatif que pour la réduction des protons, qui est généralement observée simultanément. Ceci peut s'expliquer, au moins en partie, par la position de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  (aux alentours de  $-0,1 \text{ V}$ ), insuffisamment négative vis-à-vis du potentiel thermodynamique *a priori* nécessaire pour réduire  $\text{CO}_2$ . Il est donc souhaitable de développer des SCs dont la position des bandes permettrait à la fois la réduction de  $\text{CO}_2$  et l'oxydation de l'eau et dont le gap correspondrait à une forte absorption dans le visible, ce qui relève de l'ingénierie des matériaux.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le potentiel requis pour réduire  $\text{CO}_2$  peut être considérablement diminué si un ou plusieurs transferts d'électrons peuvent être conjugués à un ou plusieurs transferts de protons (tab. 2-1, p. 17). En ce sens, la réaction de réduction vers le méthane est celle qui possède le potentiel le moins endergonique, mais le nombre de particules à transférer (8 électrons, 8 protons !) est tel que la barrière cinétique rend ce processus quasiment impossible en une seule étape. Il apparaît alors qu'un (photo)catalyseur efficace contiendrait à la fois des sites propices aux transferts d'électrons et d'autres sites proches propices aux transferts de protons. Il est cependant important de noter que la présence simultanée d'électrons et de protons (libres de surcroît) est une forme de non-sens car ils peuvent se combiner pour former  $\text{H}_2$  à un potentiel bien moins négatif. Cette contradiction nécessite donc d'avoir un photocatalyseur possédant des centres de transferts séparés pour les électrons et les protons, limitant au maximum cette recombinaison et permettant leur transfert au  $\text{CO}_2$ .

### ***f. L'eau comme source d'atomes d'hydrogène***

Une autre difficulté associée à la réduction photocatalytique de  $\text{CO}_2$  en milieu aqueux est que la réduction de l'eau est généralement en compétition pour des raisons thermodynamiques évidentes.  $\text{CO}_2$  (état le plus oxydé du carbone) ne peut qu'être réduit et le processus nécessite qu'un autre composé soit oxydé simultanément. Même si l'eau est un excellent candidat pour cela, son oxydation conduisant à la production de dioxygène et de protons (utiles à la réduction de  $\text{CO}_2$ ), elle peut être oxydée par les trous contenus dans la bande de valence du SC mais également (et simultanément) réduite par les électrons de la bande de conduction (électrolyse « complète » de l'eau produisant  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ )<sup>(57)</sup> :



Cette dualité complique sévèrement la réduction de  $\text{CO}_2$  dans l'eau car l'addition d'eau comme source de protons entraîne l'ajout d'un compétiteur ayant un avantage thermodynamique. Sans doute faudrait-il considérer comme inéluctable qu'un procédé industriel mettant en œuvre la réduction photocatalytique de  $\text{CO}_2$  doive par ailleurs intégrer et gérer une production importante de  $\text{H}_2$ .

Un autre aspect à considérer dans les procédures expérimentales de réduction photocatalytique de CO<sub>2</sub> est la faible solubilité de celui-ci dans l'eau à température ambiante, à pression atmosphérique et à des pH acides (de l'ordre de 30-40 mM, soit environ cinq fois moins qu'en solvant organique comme l'ACN ou le DMF).<sup>(58, 59)</sup> Cette faible solubilité désavantage d'autant la formation de l'adduit (étape bimoléculaire) entre la forme active du catalyseur et une molécule de CO<sub>2</sub>. La solubilité de CO<sub>2</sub> est de l'ordre d'1 mM (similaire aux solvants organiques), ce qui nécessite d'atteindre une production significative de CO (s'il est le produit de réduction visé) pour permettre une quantification fiable par GC. Or, dans l'approche photochimique homogène, nous avons précédemment obtenu des rendements modestes de formation de CO (en termes de TOF par exemple) principalement du fait de la faible efficacité de transferts d'électron successifs pour activer le catalyseur. Ceci va probablement signifier des temps d'irradiation longs, ce qui posera donc la question cruciale de la stabilité du catalyseur. La basification du milieu est un moyen évident pour accroître la solubilité de CO<sub>2</sub>. Cependant, se produit une conversion graduelle en anions, qui ont l'avantage d'être très stables en solution mais bien plus difficiles à réduire, notamment du fait de propriétés d'adsorption sur le catalyseur différentes de celles CO<sub>2</sub>. En effet, la dissolution de CO<sub>2</sub> dans l'eau conduit à un équilibre (lent) de formation de l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.5), qui est faiblement déplacé, la constante d'hydratation K<sub>h</sub> du CO<sub>2</sub> étant d'environ 1,7.10<sup>-3</sup> dans l'eau pure à 298 K. L'acide carbonique est lui-même en équilibre avec les formes déprotonnées que sont l'ion hydrogénocarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (pK<sub>a1</sub> = 6,35) et l'ion carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (pK<sub>a2</sub> = 10,33), les équilibres (3.6 et 7) étant dépendants des conditions de pH et de pression partielle de CO<sub>2</sub>.<sup>(60)</sup>



En outre, le potentiel de réduction de CO<sub>2</sub> est plus favorable lorsque le pH diminue, ce qui va à l'encontre de sa solubilité. Les ions carbonates sont par ailleurs de bons pièges à trous et peuvent s'oxyder relativement facilement pour libérer du dioxygène (3.8 à 11). En milieu basique, la dissolution de CO<sub>2</sub> et l'oxydation photocatalytique des carbonates consistent en réalité en l'oxydation des ions hydroxydes en dioxygène plutôt qu'en la réduction de CO<sub>2</sub> (3.12). Ceci pose donc clairement la question de la pertinence de se placer en milieu basique.



La formation de composés hydrosolubles à partir de la réduction du CO<sub>2</sub>, et les moyens de les séparer, sont également un enjeu lorsque l'eau est le milieu réactionnel. D'un côté, les composés comme le

méthanol sont très réactifs dans les conditions expérimentales de photocatalyse et auront tendance à se décomposer.<sup>(61, 62)</sup> D'un autre côté, ces produits peuvent devenir inhibiteurs (empoisonnement) et ainsi limiter voire stopper le processus de réduction (comme c'est par exemple le cas du produit CO avec une porphyrine de fer à l'état Fe(II)). Les réactions menées sous flux continu (de gaz, de milieu réactionnel) ne sont quant à elles viables que si l'efficacité et le rendement sont tels qu'ils permettent une récupération des produits au cours du flux. Or à ce jour, nous n'atteignons que des générations instantanées de produits (très) faibles, ce qui rend cette option inapplicable.

### ***g. La sélectivité en question***

Comme nous l'avons vu, l'une des particularités de la réduction du CO<sub>2</sub>, contrairement à celle de H<sub>2</sub>O, est donc la grande variété de produits possibles (solide, liquide ou gazeux, certains simultanément, et souvent accompagné de H<sub>2</sub>) ce qui rend plus complexe le processus. Certains de ces produits peuvent être instables dans les conditions de réduction, se déposer à la surface du catalyseur et/ou devenir délétères vis-à-vis du mécanisme de réduction. Il existe à ce jour un manque de compréhension des étapes mécanistiques intimes de ces processus et un champ de recherche s'ouvre afin de mieux les cerner et d'agir (modification du catalyseur et/ou du milieu réactionnel) pour favoriser tel ou tel produit.

### ***h. Les défis auxquels nous nous attaquons***

La réduction photochimique de CO<sub>2</sub> constitue donc un défi, en particulier dans l'obtention d'un photocatalyseur possédant les qualités requises en termes aussi bien thermodynamiques (fort pouvoir réducteur) que cinétiques (transferts couplés d'électrons et de protons), et dont la sélectivité vis-à-vis d'un ou plusieurs produits est comprise et donc maîtrisée (ou maîtrisable). L'utilisation de l'eau comme source de protons est également un défi du fait de sa relative facilité à être réduite en H<sub>2</sub> au détriment d'une réduction efficace de CO<sub>2</sub>. L'utilisation de lumière solaire visible est un autre enjeu, car même si les travaux réalisés dans l'UV (proche ou profond) sont d'un intérêt indéniable, l'abondance de photons visibles constitue une source à exploiter pour mener des processus conduisant aux carburants solaires. Enfin, notre choix s'est dès le départ orienté vers l'utilisation de (photo)catalyseurs ne contenant pas de métaux nobles, coûteux ou toxiques, notamment le fer, ce qui accroît la difficulté de notre approche.

## ***2. Réduction photochimique moléculaire du CO<sub>2</sub> avec des composés au fer dans l'eau***

C'est sur la base de nos précédents travaux réalisés en solvant organique avec des porphyrines de fer que nous souhaitons à présent aborder la réduction photochimique moléculaire du CO<sub>2</sub> dans l'eau. Pour son abondance, son absence de toxicité et ses propriétés singulières, l'eau est en effet un milieu cible majeur pour la conversion du CO<sub>2</sub>, avec pour objectif ultime de coupler la réduction du CO<sub>2</sub> avec l'oxydation de l'eau afin de former un ensemble redox complet, sans espèce sacrificielle. Comme nous

l'avons vu précédemment, utiliser l'eau comme milieu réactionnel est cependant un défi car ses propriétés rendent plus complexes la compréhension et la maîtrise de la réduction de CO<sub>2</sub>.

La sélectivité du catalyseur, le mécanisme de la réaction en fonction des paramètres expérimentaux et des partenaires moléculaires mis en jeu sont autant de paramètres à étudier (et à contrôler) de très près. En particulier, dans notre approche, l'activation du catalyseur porphyrinique (jusqu'à l'état redox Fe(0)) nécessite la présence d'une espèce très réductrice, qui va donc entrer en compétition directe avec la réduction des protons.

### a. Porphyrines de fer hydrosolubles

Dans un premier temps, nous souhaitons reproduire le schéma utilisé en solvant organique, à savoir une solution homogène contenant un catalyseur au fer (porphyrinique ou d'un type analogue), un donneur sacrificiel d'électron (donc les propriétés acido-basiques seront explorées) et éventuellement un photosensibilisateur. Les porphyrines de fer que nous avons utilisées jusqu'à présent étant insolubles dans l'eau, il faut donc disposer d'un composé parent hydrosoluble, par exemple par l'adjonction de groupements chargés positivement sur le macrocycle. Ce travail de synthèse a déjà été réalisé dans l'équipe par un doctorant, Arnaud Tatin, qui a obtenu une porphyrine soluble dans l'eau (5,10,15,20-tétra(4'-N,N,N-triméthylanilinium)-porphyrine de fer(III)) notée FeTNT.

La synthèse de ce composé (fig. 3-1), adaptée d'autres procédures,<sup>(63-65)</sup> est réalisée dans l'eau à partir de la base libre porphyrinique (notée 2H-TNT-Cl) et de sel de Mohr (Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) comme source de fer pour la métallation.

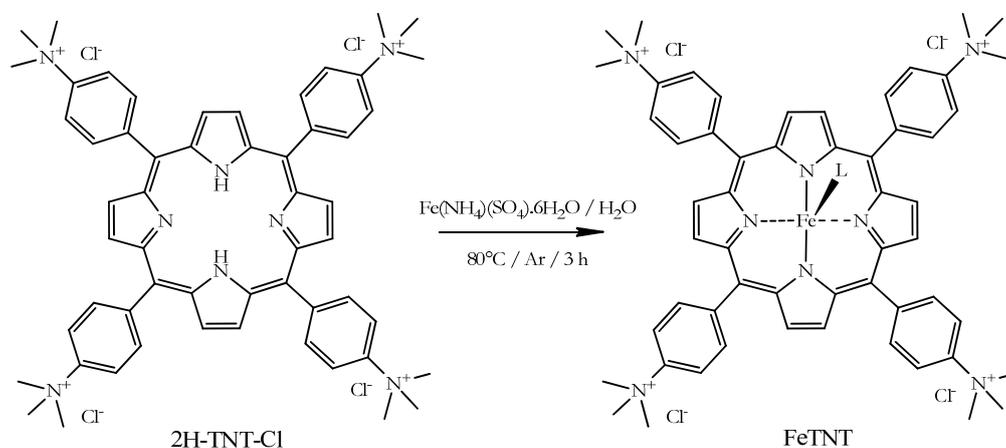


Figure 3-1. Schéma de synthèse et structure de la porphyrine de fer hydrosoluble FeTNT.

La précipitation du composé est obtenue par l'ajout de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, la porphyrine comportant alors des anions hexafluorophosphate PF<sub>6</sub><sup>-</sup> comme contre-ions, ce qui la rend à ce stade insoluble dans l'eau. Après centrifugation et lavage, une dernière étape consiste à remplacer ces contre-ions par des anions chlorures par traitement à l'acide chlorhydrique, rendant ainsi le composé hydrosoluble.

Les travaux en électrochimie menés sur ce catalyseur ont été très récemment publiés<sup>(66)</sup> et ont montré sa capacité à réduire sélectivement CO<sub>2</sub> en CO dans l'eau pure à pH neutre, couplée à une grande stabilité et une excellente efficacité (TOF estimé de l'ordre de 10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>). Les travaux se poursuivent, notamment

pour parvenir à un contrôle de la production conjointe de H<sub>2</sub> et CO en proportions voulues (par modification du pH et/ou introduction d'un couple tampon), et ainsi obtenir un mélange de produits de réduction adéquate pour une utilisation postérieure afin de produire du syngas.

L'étude de cette porphyrine en conditions photochimiques est en cours, mais cette approche nécessite des partenaires, notamment un donneur sacrificiel d'électrons et/ou un photosensibilisateur, eux aussi hydrosolubles, qu'il nous faut identifier.

### **b. Donneurs d'électrons sacrificiels et photosensibilisateurs dans l'eau**

Les donneurs sacrificiels d'électrons couramment utilisés dans les approches photochimiques, dont les amines tertiaires (TEA, TEOA) que nous avons utilisés en milieu organique, ne posent pas de difficulté en termes de solubilité ou de potentiel d'oxydation (assurant leur caractère sacrificiel). Leurs propriétés acido-basiques, notamment le possible effet tampon du groupement amine, constituent par contre des paramètres d'autant plus importants dans l'eau. D'autres donneurs sacrificiels (ioniques ou non) sont décrits dans la littérature, comme l'ion ascorbate ou l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA),<sup>(67, 68)</sup> et là encore leurs propriétés acido-basiques autant que redox sont à intégrer à notre stratégie de réduction.

La difficulté principale de se placer en milieu aqueux semble *a priori* résider dans la possibilité d'utiliser un photosensibilisateur hydrosoluble possédant les caractéristiques requises, à savoir une absorption optique significative dans le domaine visible, une grande photostabilité et un potentiel thermodynamique de sa forme radical anion suffisamment réductrice (de potentiel suffisamment négatif) pour activer le catalyseur. Par exemple, nous avons effectué des travaux préliminaires sur un analogue du 9CNA soluble dans l'eau, le bromure de 3-(9-anthracène)-propyltriméthylammonium (APTAB), composé notamment utilisé en tant que sonde fluorescente dans les membranes. Sa structure ainsi que ses spectres d'absorption et de fluorescence sont donnés dans la figure 3-2 ci-dessous.

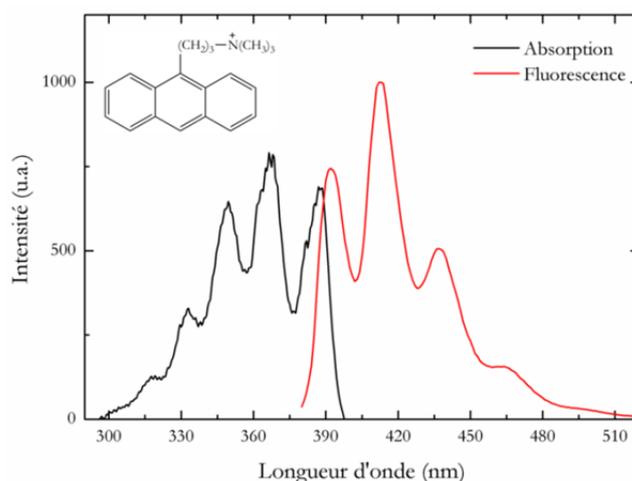


Figure 3-2. Spectre d'absorption (noir) et de fluorescence (rouge,  $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ) de l'APTAB (insert) dans l'eau.

Son absorption se situe au seuil du visible, et nous avons pu étudier l'efficacité de la réaction entre son état excité et différentes amines (TEA, TEOA et DIPEA dont la solubilité est plus limitée) par des mesures de quenching de fluorescence. La TEOA semble être la plus efficace des trois amines étudiée (fig.

3-3) pour former le radical anion de l'APTAB. L'analyse du quenching de fluorescence par l'équation de Stern-Volmer permet d'obtenir une constante de quenching de l'ordre de  $18 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour la TEOA, ce qui, compte tenu de sa grande viscosité (600 cP), est le signe d'une réaction de transfert d'électron rapide entre l'état excité de l'APTAB et l'amine.

Cependant, en condition d'irradiation réelle, nous avons constaté une très rapide dégradation de ce composé, autrement dit une photostabilité nettement insuffisante. D'autres candidats moléculaires sont à l'étude mais le potentiel requis pour former l'espèce catalytique  $\text{Fe}(0)$  est suffisamment négatif pour que le nombre de molécules organiques compatibles soit assez restreint.

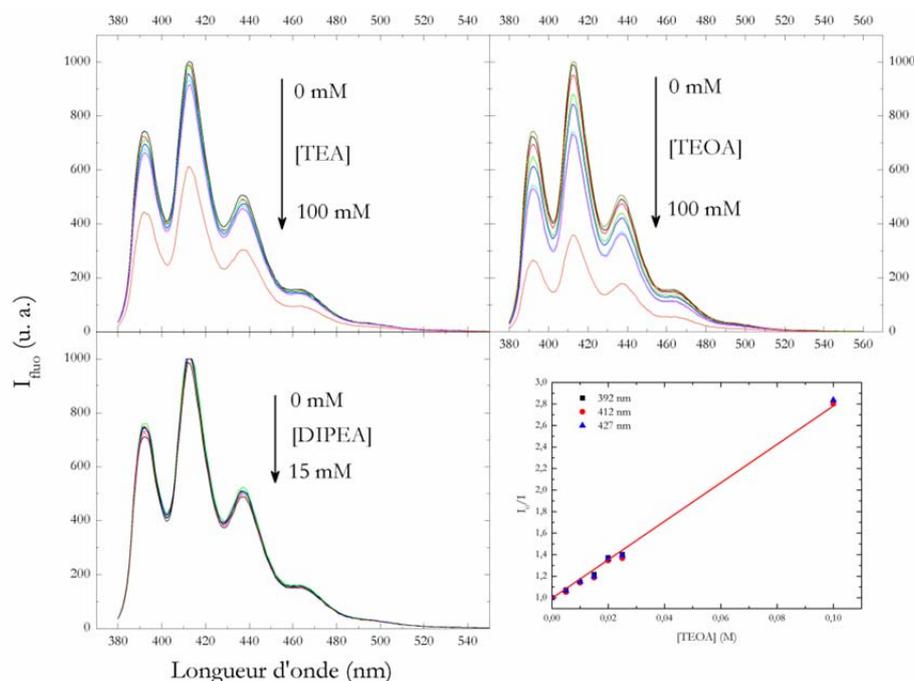


Figure 3-3. Quenching de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ) de l'APTAB  $50 \mu\text{M}$  dans l'eau en présence d'une concentration croissante en amine sacrificielle, et analyse de Stern-Volmer.

L'approche « tout moléculaire » que nous souhaitons poursuivre conduit donc à une séparation des rôles des constituants : les porphyrines de fer sont de bons catalyseurs de la réduction de  $\text{CO}_2$  et doivent conserver ce rôle, aussi notre travail s'oriente à présent vers l'exploration de composés permettant une conversion efficace de l'énergie lumineuse dans le domaine du visible afin d'activer ces catalyseurs. Cette approche se bute néanmoins à un frein fondamental de par le caractère bimoléculaire des différentes étapes du processus. Autrement dit, chaque étape élémentaire doit être aussi efficace que possible afin que l'ensemble de ces étapes conduise globalement à une catalyse efficace. Pour cela, l'analyse fondamentale, aussi bien cinétique que mécanistique, est un levier que nous menons en œuvre dans nos travaux et qui permet d'identifier les facteurs limitant le processus.

### c. Exploration d'autres catalyseurs moléculaires de métaux abondants

En dehors des porphyrines, nous nous intéressons également à d'autres complexes de fer comme candidats potentiels à la catalyse de la réduction photochimique du  $\text{CO}_2$ . D'autres complexes moléculaires

à base de métaux abondants<sup>(69)</sup> (notamment de manganèse), ont en effet montré des propriétés catalytiques intéressantes, avec un rôle non-négligeable du ligand dans le processus. En particulier, le complexe  $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$  a été étudié par plusieurs groupes pour la catalyse de réduction de  $\text{CO}_2$ , à la fois électrochimique<sup>(70)</sup> (produisant alors  $\text{CO}$ ) et photochimique<sup>(71)</sup> (produisant de l'acide formique). Aussi, nous souhaitons à présent explorer d'autres structures moléculaires pouvant constituer des catalyseurs performants.

En particulier, une collaboration avec l'équipe du Pr. Tai-Chu Lau à la City University of Hong-Kong nous permet d'avoir accès à des complexes de fer(III) et de cobalt(II) portant le même ligand pendentate, les 2,13-diméthyl-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo[12.3.1]octadéca-1(18),2,12,14,16-pentaène (fig. 3-4), composés notés  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{Cl}_2)]^+$  et  $[\text{Co}(\text{L})]^{2+}$ .

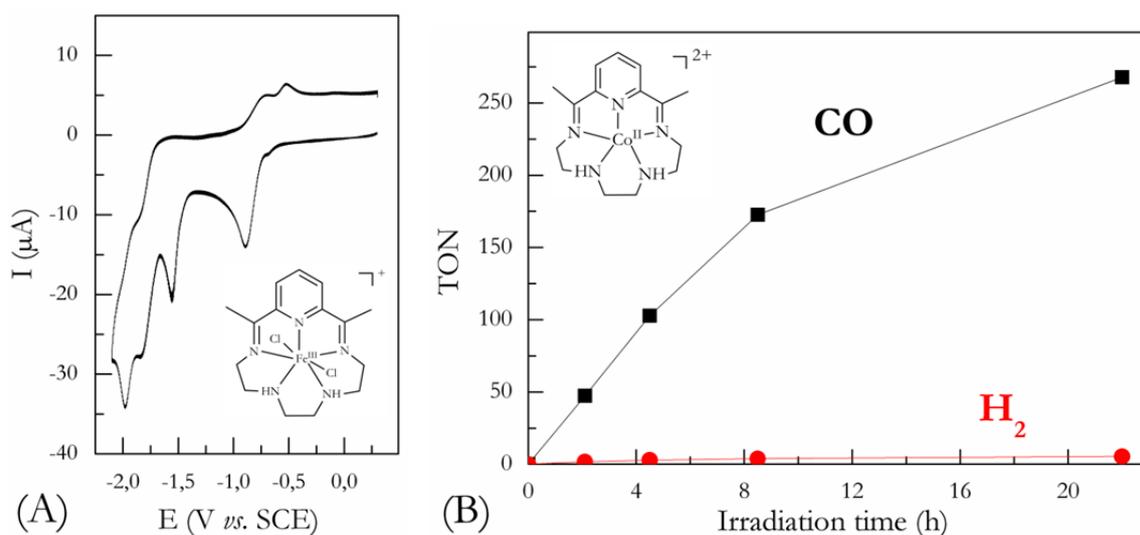


Figure 3-4. (A) Structure du catalyseur  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{Cl}_2)]^+$  et voltamétrie cyclique (1 mM, DMF, 0,1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ , sous argon, sur carbone vitreux, 0,1  $\text{V s}^{-1}$ ). (B) Activité photocatalytique de  $[\text{Co}(\text{L})]^{2+}$  0,05 mM dans l'ACN, en présence de  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  0,2 mM et TEA 20 % v.v.

La voltamétrie cyclique (fig. 3-4(A)) du complexe de fer fait apparaître trois vagues réversibles monoélectroniques, correspondant, respectivement, à la réduction  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})]$  (-0,14 V), puis la réduction  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})] / [\text{Fe}^{\text{I}}(\text{L})]^-$  (-1,26 V) et enfin la réduction du ligand  $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{L})]^- / [\text{Fe}^{\text{I}}(\text{L}^{\bullet-})]^{2-}$  (-1,49 V)(P21). En présence de  $\text{CO}_2$ , une vague catalytique intense apparaît dès -1,35 V et l'acide formique est obtenu comme produit de réduction majoritaire. Le complexe de cobalt produit quant à lui majoritairement  $\text{CO}$  dans les mêmes conditions, ce qui traduit un changement de sélectivité suivant la nature du métal. Ceci peut s'expliquer par une coordination différente de  $\text{CO}_2$  sur le centre métallique : alors que le fer favorise la coordination d'un adduit  $\text{OCOH}$  protonné et donc la formation d'acide formique, une liaison C-O de l'adduit est affaiblie avec le cobalt et conduit à la formation de  $\text{CO}$ .

En conditions photochimiques sous irradiation visible ( $\lambda > 460 \text{ nm}$ ) et en présence d'un donneur sacrificiel et d'un photosensibilisateur, le complexe de cobalt (fig. 3-4(B)) est efficacement réduit jusqu'à son état actif et conduit à la formation sélective (à 97 %), efficace (TON de 270 après 22 heures d'irradiation) et stable de  $\text{CO}$ . Le complexe de fer produit de l'acide formique mais de façon peu

performante. Les travaux se poursuivent pour mieux comprendre la sélectivité des processus et les différences de mécanisme.

### ***3. Couplage oxyde semi-conducteur (SC) et catalyseur moléculaire***

#### ***a. Contexte***

Dans les approches développées dans le chapitre précédent, l'absorption de lumière visible est obtenue soit grâce au photocatalyseur lui-même, soit grâce à une molécule partenaire (le photosensibilisateur), qui nécessite d'être régénérée par un composé sacrificiel, classiquement une amine. En d'autres termes, avec ou sans photosensibilisateur, une source moléculaire d'électrons est requise pour obtenir un cycle catalytique de réactions. Cependant, la dégradation généralement inévitable à long terme de ce photosensibilisateur ajoute un coût au processus, en plus de la consommation du composé sacrificiel.

Nous souhaitons donc aborder une approche radicalement différente dans laquelle l'absorption des photons visibles est assurée par un matériau SC. Celui-ci peut être utilisé en tant que photosensibilisateur « homogène » (particules en suspension) ou sous forme de couche mince déposée sur un substrat conducteur formant ainsi une photoélectrode. Son association avec un catalyseur au fer semblable à ceux décrits auparavant est une approche très prometteuse en termes de stabilité et de longévité de la catalyse, le catalyseur pouvant être en solution, adsorbé ou greffé à la surface du SC. Cette dernière solution pourrait également nous permettre d'utiliser l'eau comme solvant, la solubilité du catalyseur n'étant plus problématique si celui-ci est greffé. Ces différentes approches sont développées dans les sections suivantes.

#### ***b. Photocatalyse redox avec des SC***

Les SCs sont des matériaux de choix pour des applications nécessitant de collecter la lumière, grâce à leur énergie de gap  $E_g$  (le gap est un intervalle d'énergie normalement dépourvu de tout état électronique) dont l'ordre de grandeur est compatible avec celui du domaine visible. Les états d'énergie de la bande de valence (VB) se situent en dessous du gap et sont occupés par les électrons à l'état fondamental, tandis que les états formant la bande de conduction (CB) se situent au-dessus du gap et sont inoccupés au zéro absolu (0 K). A des températures supérieures, des électrons sont thermiquement excités vers la CB et la distribution de densité électronique résultante est caractérisée par le niveau de Fermi  $E_F$  du SC. Sous l'effet de l'absorption d'un photon dont l'énergie est égale ou supérieure à celle du gap, un électron de la VB est promu vers la CB, laissant ainsi un état vide communément appelé trou (noté  $h^+$ ). Ceci implique que les populations de porteurs de charges (électrons et trous) dans un SC sous illumination sont plus importantes qu'à l'équilibre, formant un nouvel état stationnaire défini par des quasi-niveaux de Fermi. Une fraction de ces porteurs de charge, séparés spatialement, peuvent migrer à la surface du SC et être alors transférés à une molécule adsorbée pour l'oxyder ou la réduire. Le site de réaction peut se trouver directement à la surface du SC ou, par migration du porteur, à la surface d'un autre SC ou d'une NP métallique jouant le

rôle de co-catalyseur. Le rôle primaire du SC dans la photocatalyse est donc d'absorber un photon incident, de générer une paire électron-trou et de faciliter la séparation et le transport des charges, alors que la catalyse de la réaction (d'oxydation et/ou de réduction) est finalement une fonction additionnelle qui peut être assurée par une entité partenaire.

L'excitation photonique d'un SC et la formation de porteurs de charge libres (paires  $e^- - h^+$ ) sont suivies d'un ensemble de voies de désexcitation (fig. 3-5). Le transport du porteur de charge vers une entité acceptrice à la surface du SC est donc un processus en compétition avec les différentes voies de recombinaison possibles. Les porteurs peuvent se recombiner avec leur parent de charge opposée soit à la surface soit dans le corps du SC, ce que l'on appelle recombinaison surfacique ou volumique, respectivement.

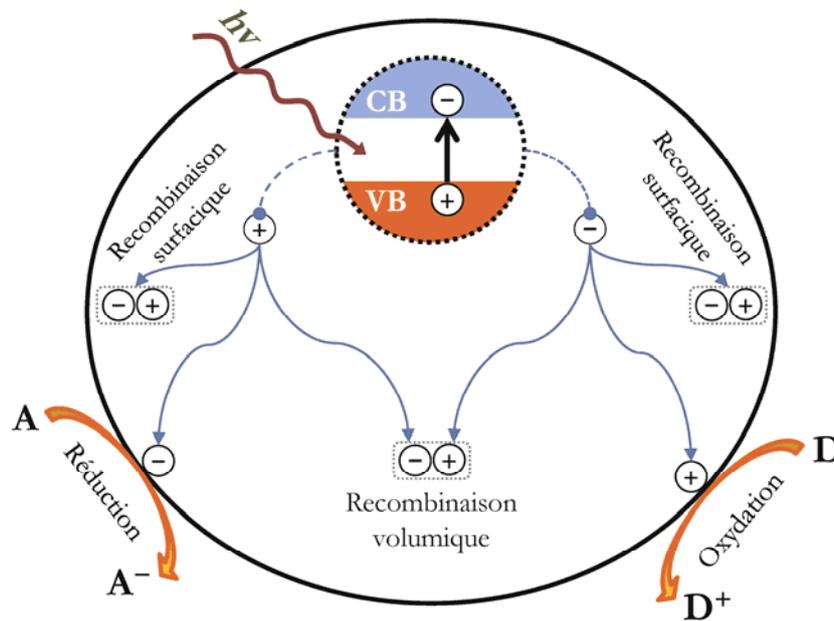


Figure 3-5. Génération de paires électron-trou dans un SC sous illumination et voies possibles de désexcitation.<sup>(72)</sup>

Ces deux types de recombinaison sont délétères à l'efficacité de la réaction photocatalytique. Plusieurs facteurs influent sur les constantes de recombinaison, comme la mobilité et le piégeage des porteurs, la présence de défaut dans le réseau SC ou encore la présence d'une interface avec un composé attracteur d' $e^-$  ou de  $h^+$ . Dans le cas où des NPs métalliques sont en surface du SC, les électrons photoinduits sont acceptés par le métal car ses états disponibles se situent en dessous des états de la CB du SC. Ceci entraîne un glissement vers le haut de l'état de Fermi du composite SC- NPs, son potentiel devenant alors plus négatif (et donc le composite est plus réductif).

Un autre processus peut être responsable d'une diminution de l'efficacité photocatalytique, à savoir le transfert en retour des porteurs de charges à partir des molécules adsorbées sur le SC. La distance moyenne à laquelle un porteur peut migrer avant de se recombiner s'appelle distance de diffusion, un paramètre intrinsèque du matériau considéré. Les nanomatériaux tout comme les NPs sont cependant très efficaces grâce à leurs grands ratios surface/volume car cela induit une proximité de la surface qui rend

plus grande la probabilité de l'atteindre sans recombinaison. Cette grande surface spécifique est par ailleurs un atout pour accroître le nombre de molécules adsorbées.

Le caractère donneur ou accepteur d'électrons d'une espèce adsorbée se traduit par la valeur de son potentiel de réduction/d'oxydation, respectivement. La capacité d'un SC à transférer des porteurs de charges photoinduits à des molécules adsorbées est gouvernée par l'alignement des quasi-niveaux de Fermi avec ce potentiel redox (fig. 3-6). En termes de thermodynamique de réaction, ceci se traduit par la position de ces bandes par rapport aux orbitales de la molécule adsorbée : pour permettre une réduction, le niveau CB doit se situer au-dessus du niveau de l'orbitale basse vacante (BV) ; en d'autres termes, le potentiel de la CB doit être plus négatif que le potentiel de réduction de l'accepteur d'électron. De façon analogue, le transfert d'un trou photoinduit du SC vers une molécule adsorbée (processus équivalent au transfert d'un électron dans la direction opposé, de la molécule vers le SC) nécessite que le niveau de l'orbitale haute occupée (HO) se situe en dessous du niveau VB ; en d'autres termes, le potentiel d'oxydation de la molécule doit être plus négatif que le potentiel de la VB.

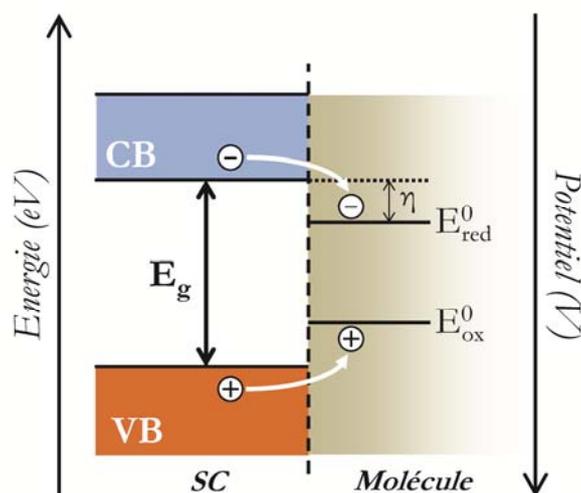


Figure 3-6. Positions relatives des bandes de valence (VB) et de conduction (CB) d'un SC et des potentiels d'oxydation  $E_{ox}^0$  et de réduction  $E_{red}^0$  d'une molécule à son contact ;  $\eta$  désigne le surpotentiel.

Ces considérations thermodynamiques impliquent que le choix (ou l'élaboration) d'un photocatalyseur relève au final d'un compromis entre deux aspects opposés. D'un côté, obtenir une absorption efficace dans le domaine visible correspond à l'utilisation d'un SC à faible gap (inférieur à 3 eV). De l'autre, ce gap doit couvrir une large zone d'énergie pour permettre de recouvrir les potentiels d'oxydation et/ou de réduction des processus visés.

### **c. L'étude préalable de la photoélectrode modèle en p-Si**

Comme décrit dans la section 2.2.b.iv (p. 30), nous nous sommes intéressés, lors de la thèse de M<sup>lle</sup> Routier, à l'utilisation de silicium dopé *p* (p-Si) en tant que photoélectrode, et ce afin de pallier aux deux limitations identifiées dans l'approche moléculaire : utilisation nécessaire de lumière UV (sans photosensibilisateur) conduisant à une dégradation progressive du catalyseur et d'un composé sacrificiel donneur d'électrons. L'approche photosensibilisée a permis d'apporter une réponse satisfaisante à la

première limitation, mais elle induit l'introduction d'un partenaire moléculaire supplémentaire dont la régénération implique elle-aussi un composé sacrificiel et dont la dégradation est inévitable, augmentant *de facto* le coût du processus. Par ailleurs, tous les composés étant en solution, chacune des étapes du mécanisme est de type bimoléculaire, et donc relativement peu efficace. Cependant, *p*-Si est un matériau très versatile et instable vis-à-vis du dioxygène et de l'eau une fois sa surface préparée (étape contraignante par ailleurs).

Aussi, nous souhaitons à présent nous intéresser aux oxydes SCs, matériaux plus robustes et plus stables, en particulier dans l'eau. Ces matériaux sont en outre d'un coût faible et peuvent être préparés par un large choix de méthodes, certaines très simples à mettre en œuvre, afin d'obtenir une variété de structures (particules, couche mince) et de morphologies (bâtonnets, cubes, fleurs, etc.).<sup>(73-77)</sup>

#### ***d. Choix d'un oxyde SC à base de métal non noble***

La littérature concernant l'utilisation de TiO<sub>2</sub> comme oxyde SC pour la production de dihydrogène, et plus récemment pour la réduction de CO<sub>2</sub>, est très abondante.<sup>(9, 33, 45, 49-53, 78, 79)</sup> Ce matériau emblématique possède bien des qualités mais également un défaut fondamental à nos yeux : son gap de plus de 3 eV fait qu'il n'absorbe que des photons dans l'UV. Pour parvenir à une absorption visible (pour des applications solaires), il faut donc l'associer avec un autre matériau ou à une entité moléculaire corrigeant ses propriétés optiques. Notre choix est plus radical : nous souhaitons utiliser un oxyde SC intrinsèquement absorbant dans le visible, c'est-à-dire à faible gap. Cette contrainte est d'autant plus forte que la position des bandes de conduction et de valence est, comme nous l'avons vu (fig. 3-6), un paramètre thermodynamique clé.

Les oxydes métalliques SC sont largement décrits dans la littérature, même si les matériaux de type *p* sont les moins nombreux, en particulier ceux à base de métaux abondants, et leur utilisation en photo(électro)catalyse est encore peu développée. Ces matériaux sont notamment employés en tant que catalyseurs dans les piles à combustibles<sup>(80)</sup> et les cellules solaires à colorant,<sup>(81)</sup> dans les matériaux pour batteries au lithium<sup>(82)</sup> ou les capteurs à gaz (*gas sensor material*)<sup>(83)</sup>.

Le cuivre forme deux oxydes semi-conducteurs de type *p* qui diffèrent par le degré d'oxydation du métal : l'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O (ou cuprite, oxyde de Cu(I)) et l'oxyde cuivrique CuO (ou ténorite, oxyde de Cu(II)). Ces oxydes possèdent des énergies de gap relativement faibles (de l'ordre de 1 à 2 eV en fonction de leur morphologie), leur conférant une absorption large et importante dans le domaine visible, particulièrement pour CuO. Par ailleurs, leur abondance naturelle et leur faible toxicité (comparée à d'autres SCs, à base de cadmium ou d'arsenic par exemple), en complément d'une relativement bonne conductivité électrique, en font des matériaux particulièrement intéressants. Une autre propriété nous a conduit au choix de ces matériaux, à savoir la position de leur bande de conduction (CB) à des potentiels assez négatifs, conférant aux électrons photogénérés un fort pouvoir réducteur (fig. 3-7, le silicium étant donné à titre de comparaison) ce qui est une qualité requise pour l'activation du catalyseur moléculaire.

Les méthodes de préparation de ces oxydes (sous forme de NPs ou en dépôt de couches minces) sont bien documentées,<sup>(84-87)</sup> et il est possible de se fournir en NPs de CuO (d'environ 50 nm de diamètre) commerciales à un faible coût. Les propriétés optiques de ces oxydes (valeur du gap, position des bandes

de conduction et de valence) dépendent essentiellement de la taille et de la morphologie du (nano)matériau. Aussi, par souci de clarté, seules des valeurs médianes de  $E_g$  et des positions des bandes sont indiquées dans la figure 3-7. En outre, il faut préciser que par nature, la position des bandes et du niveau de Fermi d'un SC ne sont fixées qu'*après* contact avec un électrolyte (on parle alors d'ancrage du niveau de Fermi) et *après* éventuelle polarisation (*bias*) de l'électrode. Aussi, les positions relatives indiquées dans le diagramme précédent correspondent aux niveaux d'énergie intrinsèques, *avant* contact et polarisation.

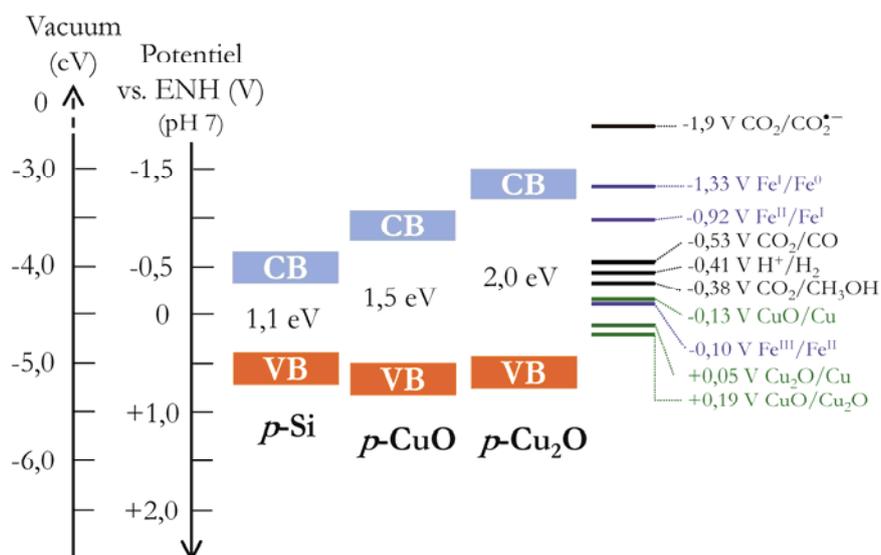


Figure 3-7. Diagramme de bandes des oxydes de cuivre semi-conducteurs et potentiels standards des couples d'intérêts.

Les propriétés optiques des oxydes SC dépendant de leurs caractéristiques physiques, il est possible de les moduler, principalement en jouant sur la méthode de préparation et sur les traitements postérieurs (généralement thermiques). Diverses techniques permettent de préparer ces oxydes à partir de solutions de sels de cuivre (chlorure, sulfate, nitrate),<sup>(74, 77, 88)</sup> directement à partir d'un substrat métallique Cu,<sup>(73)</sup> ou encore via la déposition directe de nanoparticules commerciales. Un recuit à haute température est souvent nécessaire pour stabiliser la couche et/ou homogénéiser l'état d'oxydation et la taille des particules d'oxydes, mais certaines méthodes se déroulent à température ambiante. Ces méthodes permettent d'obtenir des couches minces d'oxyde, de dimension nano- à micrométrique, de morphologie (fleurs, bâtonnets, etc.) et de porosité très variées. Enfin, la porosité du matériau, contrôlable, sera le moyen d'obtenir à une dispersion importante du catalyseur à sa surface.

Une limitation apparente des oxydes de cuivre est que les potentiels de réduction (Cu(II) vers Cu(I), puis vers Cu métal) se situent dans la bande de gap des oxydes, rendant possible leur photocorrosion. Cependant, il a été montré qu'en présence de composés réductibles (greffés à la surface ou non), le transfert des photoélectrons vers ces composés (dans notre cas, le catalyseur au fer) était suffisamment rapide pour empêcher la réduction des oxydes.<sup>(89)</sup> La photocorrosion peut également être contrée *via* une stratégie multi-couches dans laquelle le matériau photoactif est recouvert d'un autre matériau protecteur et non photoactif : nous étudions également cette approche.

### e. Stratégies homogène vs. hétérogène

En s'appuyant sur les principes précédents, et fort de notre expérience sur la catalyse photochimique en phase homogène, nous souhaitons explorer deux approches employant des oxydes SC absorbant dans le domaine visible : une première approche qualifiée d'*homogène*, dans laquelle le catalyseur est en solution (fig. 3-8 (A) et (C)) ; et une seconde approche, qualifiée d'*hétérogène*, dans laquelle le catalyseur est greffé à la surface du SC (fig. 3-8 (B) et (D)). Cette deux approches peuvent elles-mêmes être déclinées en deux processus, qualifiées de *photochimique* lorsque le seul apport d'énergie est d'origine lumineuse (fig. 3-8 (A) et (B)), ou *photoélectrochimique* (fig. 3-8 (C) et (D)), lorsqu'un potentiel est appliqué à une photoélectrode, partageant ainsi l'apport d'énergie entre une source lumineuse et de l'électricité.

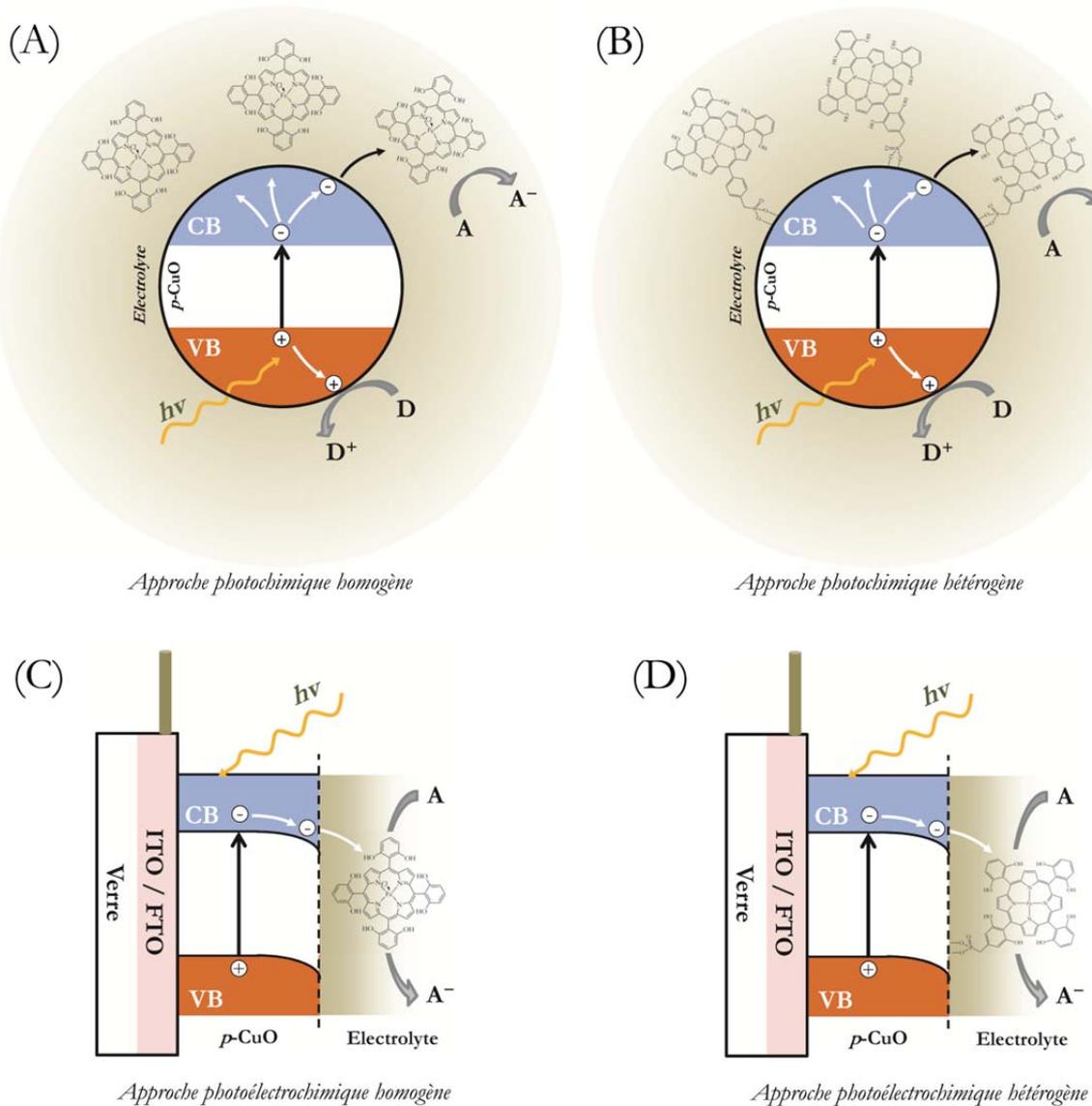


Figure 3-8. Association d'un semi-conducteur (ici un oxyde de cuivre) et d'un catalyseur porphyrinique au fer. NP de CuO et catalyseur en solution (A) ou décorant les particules (B) ; couche mince de CuO sur substrat conducteur transparent et catalyseur en solution (C) ou greffé (D).

A = espèce acceptrice d'électron, D = espèce donneuse d'électron ou acceptrice de trou.

Le but ultime est de fournir l'énergie nécessaire au processus uniquement grâce à la lumière, sans alimentation électrique externe du SC ou en assurant cet apport d'électricité par une source photovoltaïque. Notre cahier des charges reste pour cela inchangé, à savoir que le catalyseur et le SC contiendront des métaux de transition abondants, peu chers et peu/pas toxiques (ici fer et cuivre). L'objectif est dans un premier temps de produire du CO, et à moyen terme des mélanges CO/H<sub>2</sub>, en vue de la production de gaz de synthèse (*syngas*) ou d'hydrocarbures légers.

### **f. Travaux préparatoires**

Nous avons exploré quelques voies de préparation de couche mince de CuO dans le but de constituer une photoélectrode absorbant dans le visible, et avons procédé à la caractérisation de ces couches par diffraction de rayons X (DRX) et par des méthodes optiques. Pour cela, nous avons utilisé comme substrat des oxydes conducteurs transparents d'origine commerciale et faiblement résistifs, composés d'une couche d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) ou de FTO (oxyde d'étain dopé au fluor) déposée sur une lame de verre. Les résultats préliminaires sont exposés dans les paragraphes suivants.

#### *i. Caractérisation des substrats conducteurs ITO et FTO*

Les plaques d'ITO et de FTO choisies comme substrats pour la fabrication de photoélectrodes sont d'origine commerciale (Solems S.A.) et sont composées d'une couche d'oxyde conducteur d'une épaisseur de 370 nm pour l'ITO, préparée par pulvérisation cathodique, et de 600 nm pour le FTO, préparée par déposition en phase vapeur à 600 °C. Nous avons caractérisé ces plaques, ainsi que leur tenue en température : en effet, un recuit à haute température (typiquement entre 400 et 500°C) est généralement nécessaire en dernière étape du dépôt d'une couche mince SC. Par ailleurs, un intérêt particulier a été porté aux méthodes de nettoyage de ces plaques avant dépôt de la couche mince.

#### *ii. Méthodes de préparation de couches minces*

Différentes méthodes de chimie douce (par opposition à d'autres méthodes plus lourdes comme l'épithaxie par jet moléculaire<sup>(90)</sup> ou la pulvérisation cathodique<sup>(91)</sup>) ont été testées afin de préparer des couches minces d'oxyde de cuivre(II) CuO. L'objectif est triple : obtenir une couche de CuO (et non Cu<sub>2</sub>O, l'autre oxyde possible), aussi homogène que possible, et possédant une épaisseur combinant bonne absorption optique et bonne conductivité électrique.

o Bain chimique ou CBD (*Chemical Bath Deposition*) : nous avons tout d'abord employé une méthode de bain chimique pour la formation d'oxydes de cuivre, dont le mécanisme consiste à former *in situ* une couche de particules de CuO et/ou Cu<sub>2</sub>O physisorbées à partir d'ions Cu<sup>2+</sup> d'un sel de cuivre dissout en solution aqueuse en milieu basique, portée à ébullition, selon :



La nature de la couche déposée par cette méthode a été déterminée, par DRX, comme étant très majoritairement CuO. Néanmoins, l'homogénéité et la tenue mécanique de la couche déposée ne sont pour le moment pas assez satisfaisantes pour envisager une utilisation comme photoélectrode.

o SILAR (*Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*) : la formation de la couche mince est obtenue ici par une série de courts trempages du substrat (ITO ou FTO) dans une solution d'ions précurseurs ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) puis dans une solution d'eau ultrapure bouillante, entrecoupés de phases de séchage à l'air (fig. 3-9). A l'issue de la série de trempages, la plaque est recuite à haute température (450 °C).

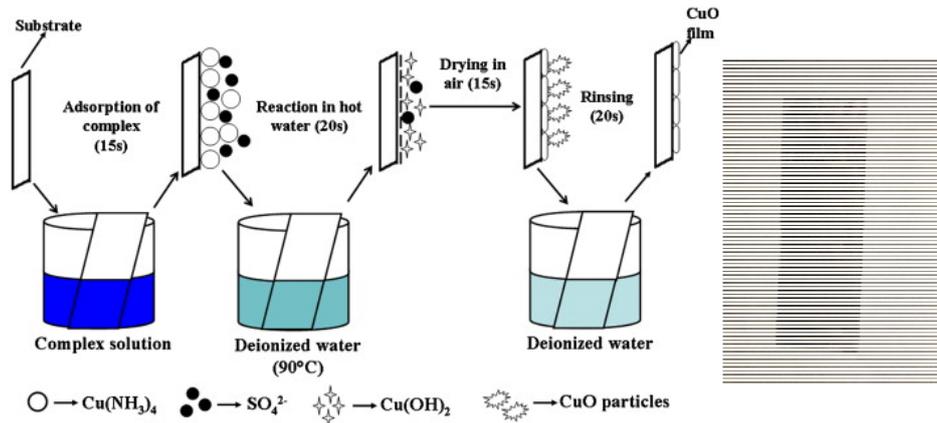


Figure 3-9. Schéma de principe de la méthode SILAR et photo du dépôt obtenu sur ITO.<sup>(92)</sup>

Les couches minces obtenues par cette méthode sont d'une bonne homogénéité, composées exclusivement de CuO après recuit (fig. 3-10), et possèdent des propriétés optiques correspondant à nos attentes (voir paragraphe iv).

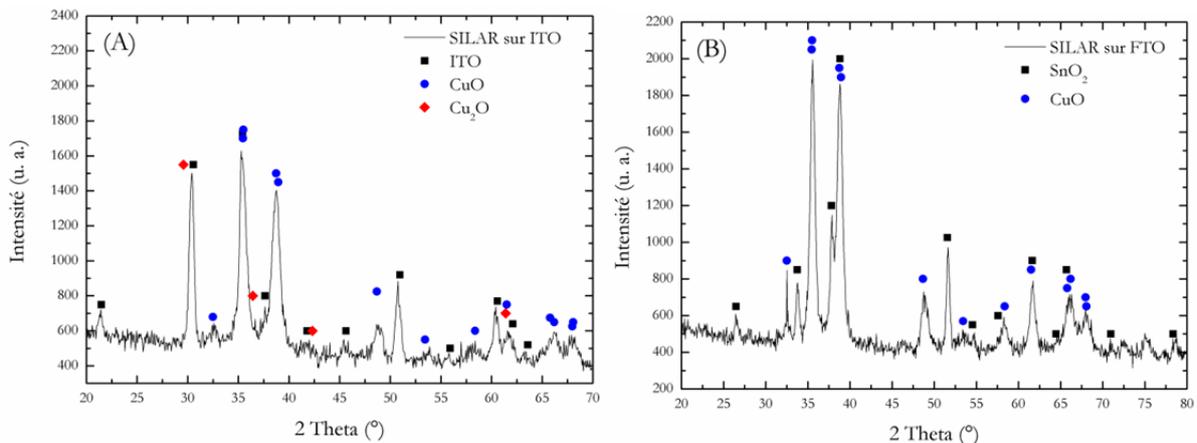


Figure 3-10. Diffractogrammes des couches minces d'oxyde de cuivre déposées sur ITO (A) et FTO (B) par la méthode SILAR.

o Bain chimique après ensemencement (*seeding*) préalable : les propriétés des photoélectrodes relèvent essentiellement de la structure du matériau SC, ce qui dépend de la croissance (vitesse, mécanisme) de la couche déposée. Il a été montré<sup>(93)</sup> que l'ensemencement du substrat par des NPs du matériau (servant de « nuclei » de croissance) permettait une meilleure organisation de la couche déposée. Nous avons pour cela utilisé des suspensions de NPs de CuO (environ 50 nm) d'origine commerciale ainsi que des NPs préparées au laboratoire par oxydation de cuivre métallique. Les substrats ensemencés ainsi

obtenus sont ensuite soumis à une méthode de bain chimique similaire à celle présentée précédemment afin de faire croître une couche plus épaisse, puis à un recuit. Un manque de reproductibilité et une très faible adhésion de la couche déposée ont été constatés. Cependant, nous avons conservé l'idée d'un ensemencement préalable et l'avons appliqué à l'électroensemencement.

o Bain chimique après électroensemencement (*electroseeding*) : une pré-couche est ici obtenue par électrodéposition à potentiel fixe (typiquement -0,4 V vs. ECS), à partir d'une solution de sulfate de cuivre et de lactate de sodium en milieu basique, dans une cellule classique à trois électrodes où l'électrode de travail est la plaque d'ITO ou de FTO (fig. 3-11). On applique ensuite une méthode de bain chimique (CBD) pour faire croître une couche plus épaisse. Cette méthode a conduit pour le moment à l'obtention de couches très adhérentes, composées de CuO, mais très inhomogènes (possédant des défauts de recouvrement).

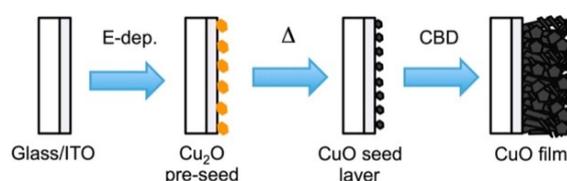


Figure 3-11. Schéma de principe de dépôt avec électroensemencement préalable.<sup>(94)</sup>

o Dip-coating : le dépôt de la couche d'oxyde est ici obtenu grâce à une série d'immersion et d'émersion du substrat à vitesse contrôlée dans une solution à l'aide d'un bras mécanique, ce qui permet le dépôt de couches successives, entrecoupé de phase de séchage, de façon reproductible. Des essais *via* cette technique sont en cours.

### iii. Effets du recuit

Comme le montre la figure 3-12, la température de recuit a pour principal effet d'exacerber les pics relatifs à CuO, mais sans en changer la largeur à mi-hauteur : ceci signifie que la taille des cristallites, évaluée entre 15 et 20 nm par la méthode de Scherrer,<sup>(95)</sup> ne varie pas avec le recuit. Celui-ci induit probablement une réorganisation de la couche, mais ne conduit pas à la fusion de cristallites adjacents.

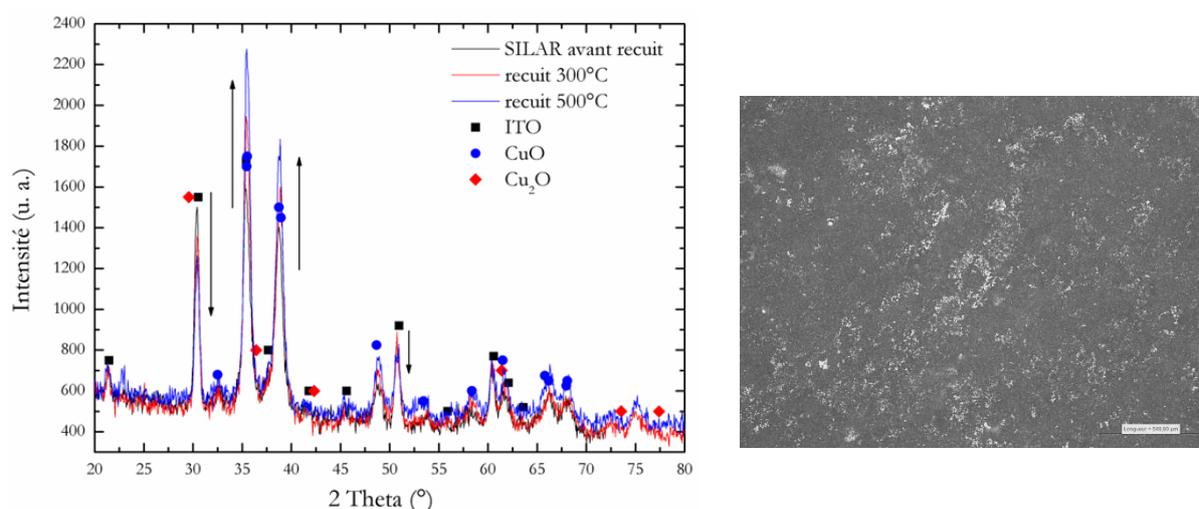


Figure 3-12. Diffractogrammes des couches minces d'oxyde de cuivre déposées sur ITO par la méthode SILAR avant (noir) et après recuit à 300 (rouge) et 500°C (bleu). Image de microscopie optique de la couche après recuit à 500°C.

iv. *Evaluation du gap optique par la méthode de Tauc*

Le paramètre le plus important dans la préparation de photoélectrodes SC, outre leurs propriétés conductrices, est l'activité optique de la couche formée. Dans le cas d'un SC tel que CuO en couche mince, l'énergie du gap  $E_g$  entre les bandes de conduction et de valence pour être évaluée grâce à la méthode de Tauc.<sup>(96)</sup> Celle-ci permet en effet d'estimer la valeur du gap optique à partir du spectre d'absorption UV-visible en transmittance du semi-conducteur étudié, suivant l'équation (3.15) :

$$\alpha = A \frac{(E_g - h\nu)^n}{h\nu} = \frac{\ln(1/T)}{e} \tag{3.15}$$

$\alpha$  est le coefficient d'absorption du matériau,  $T$  la transmittance du matériau,  $e$  l'épaisseur de la couche semi-conductrice,  $E_g$  l'énergie de gap optique,  $A$  une constante,  $h\nu$  l'énergie des photons absorbés (en eV), et  $n$  un paramètre égal à  $\frac{1}{2}$  ou 2 pour des transitions de gap direct ou indirect, respectivement. D'après la littérature, CuO en couche mince présente un gap indirect.<sup>(97-100)</sup>

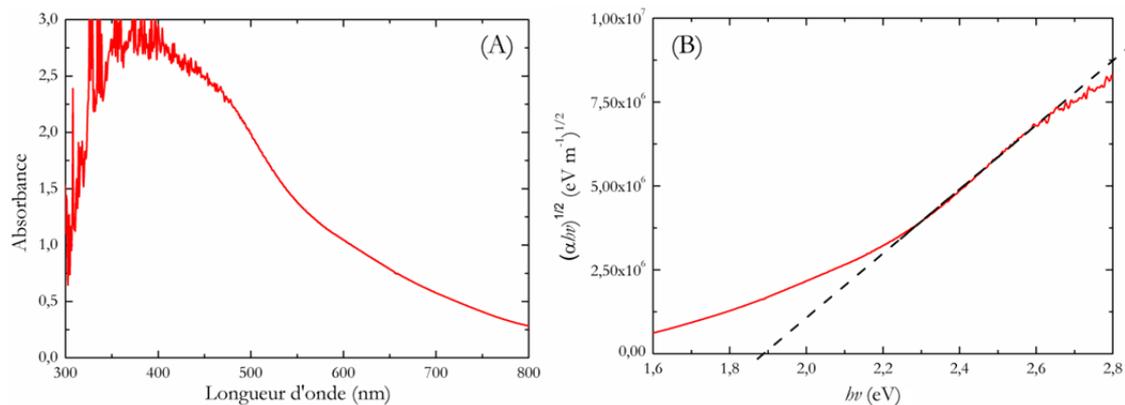


Figure 3-13. Spectre d'absorption (A) et analyse par la méthode de Tauc (B) d'une couche de CuO sur ITO obtenue après électroensemencement.

Les propriétés optiques de la couche obtenue par électroensemencement sont très satisfaisantes, comme le montre le spectre d'absorption obtenue, avec une large absorption dans le visible et une valeur de gap faible, autour de 1,9 eV (fig. 3-13).

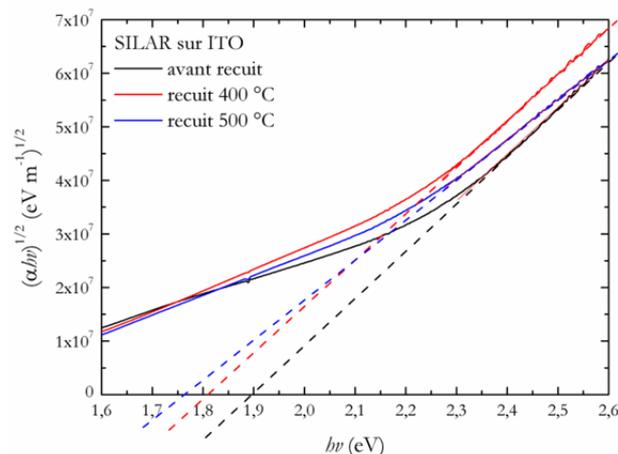


Figure 3-14. Effet de recuit sur le gap optique d'une couche mince de CuO déposée sur ITO par la méthode SILAR.

L'effet de la température de recuit est net : plus celle-ci est élevée, plus le gap optique est faible. Ceci est le résultat de la réorganisation de la couche ainsi que du comblement des défauts en oxygène. Néanmoins, le substrat d'ITO se modifie lui-même au-delà de 450 °C, avec en particulier une baisse de la conductivité électrique. Le substrat FTO, dont la technique de fabrication est différente (la température atteignant environ 600 °C) est pour sa part insensible à la température de recuit.

#### v. Synthèse d'une porphyrine portant un groupe d'ancrage phosphonate

Parallèlement à la préparation des photoélectrodes, nous avons mené la fonctionnalisation, grâce à Antoine Maurin, doctorant au LEM, d'une porphyrine de fer par un groupement phosphonate (fig. 3-15) en vue de son ancrage à la surface de l'oxyde de cuivre. La stratégie de synthèse suivie est la suivante :<sup>(101)</sup>

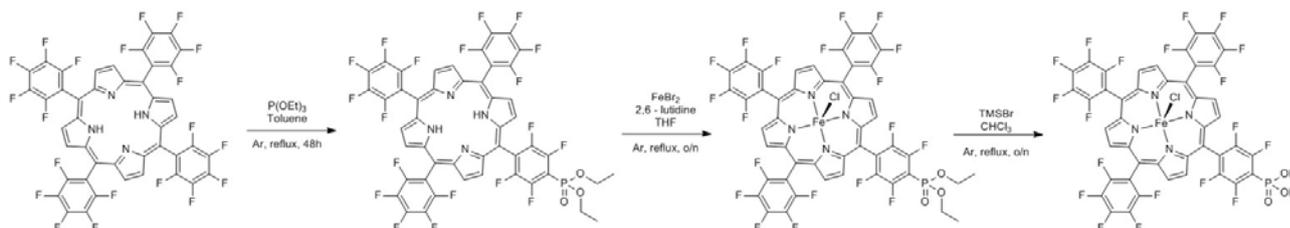


Figure 3-15. Schéma de synthèse du catalyseur portant un bras d'ancrage phosphonate.

Les premiers essais de greffage de ce catalyseur moléculaire à la surface du SC vont être entrepris, sachant que cette synthèse a été développée spécifiquement pour l'accroche à la surface d'oxydes et dans le but d'assurer une meilleure stabilité de la monocouche.

Le greffage covalent du catalyseur à la surface de la photocathode doit présenter plusieurs avantages : remédier aux problèmes de diffusion du catalyseur à l'électrode et ainsi rendre le(s) transfert(s) d'électron(s) de l'électrode vers le catalyseur plus efficace(s) ; éviter les réactions d'agrégation ou de dimérisation du catalyseur ; palier à un éventuel déficit de solubilité du catalyseur dans le milieu.

## 4. Au-delà de CO ?

Comme nous l'avons vu précédemment, une formation concomitante de CO et de H<sub>2</sub> est souvent observée du fait de la compétition entre les deux voies de réduction possibles (CO<sub>2</sub> et protons, resp.). L'approche moléculaire que nous mettons en œuvre ne permet certainement pas la réduction directe de CO<sub>2</sub> en des produits plus hautement réduits que CO (2 e<sup>-</sup>), tels que CH<sub>3</sub>OH (6 e<sup>-</sup>) ou CH<sub>4</sub> (8 e<sup>-</sup>). Il n'est cependant pas interdit d'imaginer tirer parti de ce mélange de CO et H<sub>2</sub> formé *in situ*, afin de générer CH<sub>4</sub> (ou CH<sub>3</sub>OH) de façon indirecte.

Dans cette logique, un processus analogue à la réaction de Sabatier (éq. 3.16) qui se déroule usuellement à pression et température élevées, pourrait être réalisée à l'aide d'un catalyseur sous illumination :



Etant donné les produits formés au cours du processus (CO et H<sub>2</sub>), une réaction de méthanation (3.17) ou plus généralement analogue au procédé Fischer-Tropsch (3.18) est également envisageable, et pour lesquelles aucune démonstration de catalyse moléculaire n'existe à ce jour :



En particulier, le cuivre et ses oxydes semblent être des composés privilégiés pour parvenir à la génération de produits de réduction au-delà de CO,<sup>(102, 103)</sup> ce qui explique également le choix de ce métal pour l'élaboration de photocathodes.

## 5. Bibliographie

- (1) V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, "Photochemical Conversion of Solar Energy", *ChemSusChem* 1 (1-2), 26-58, [2008](#).
- (2) J. Barber, "Photosynthetic Energy Conversion: Natural and Artificial", *Chem. Soc. Rev.* 38 (1), 185-96, [2009](#).
- (3) J. J. Concepcion, R. L. House, J. M. Papanikolas and T. J. Meyer, "Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 109 (39), 15560-64, [2012](#).
- (4) D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, "Solar Fuels via Artificial Photosynthesis", *Acc. Chem. Res.* 42 (12), 1890-98, [2009](#).
- (5) D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, "Realizing Artificial Photosynthesis", *Faraday Discuss.* 155, 9-26, [2012](#).
- (6) L. Hammarström and S. Hammes-Schiffer, "Artificial Photosynthesis and Solar Fuels", *Acc. Chem. Res.* 42 (12), 1859-60, [2009](#).
- (7) D. Kim, K. K. Sakimoto, D. Hong and P. Yang, "Artificial Photosynthesis for Sustainable Fuel and Chemical Production", *Angew. Chem., Int. Ed.* 54 (11), 3259-66, [2015](#).
- (8) T. J. Meyer, "Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis", *Acc. Chem. Res.* 22 (5), 163-70, [1989](#).
- (9) Y. Izumi, "Recent Advances in the Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Fuels with Water and/or Hydrogen using Solar Energy and Beyond", *Coord. Chem. Rev.* 257 (1), 171-86, [2013](#).
- (10) S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose and C. A. Grimes, "Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons", *ACS Nano* 4 (3), 1259-78, [2010](#).
- (11) S. S. Tan, L. Zou and E. Hu, "Photosynthesis of Hydrogen and Methane as Key Components for Clean Energy System", *Sci. Tech. Adv. Mater.* 8, 89-92, [2007](#).
- (12) A. Ferrière and G. Flamant, "Captation, transformation et conversion de l'énergie solaire par les technologies à concentration", *Note de synthèse*, Institut de Science et Génie des Matériaux et Procédés, Font-Romeu, [2004](#).
- (13) I. Dimitriou, P. Garcia-Gutierrez, R. H. Elder, R. M. Cuellar-Franca, A. Azapagic and R. W. K. Allen, "Carbon Dioxide Utilisation for Production of Transport Fuels: Process and Economic Analysis", *Energy Environ. Sci.* 8 (6), 1775-89, [2015](#).
- (14) B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum and C. P. Kubiak, "Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>", *Annu. Rev. Phys. Chem.* 63 (1), 541-69, [2012](#).
- (15) G. F. Manbeck and E. Fujita, "A Review of Iron and Cobalt Porphyrins, Phthalocyanines and Related Complexes for Electrochemical and Photochemical Reduction of Carbon Dioxide", *J. Porphyrins Phthalocyanines* 19 (01-03), 45-64, [2015](#).
- (16) J. Michl, "Photochemical CO<sub>2</sub> Reduction: Towards an Artificial Leaf?", *Nat. Chem.* 3 (4), 268-69, [2011](#).
- (17) S. Das and W. M. A. Wan Daud, "A Review on Advances in Photocatalysts towards CO<sub>2</sub> Conversion", *RSC Adv.* 4 (40), 20856-93, [2014](#).
- (18) K. Maeda and K. Domen, "Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges", *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (18), 2655-61, [2010](#).
- (19) K. Maeda, "Photocatalytic Water Splitting using Semiconductor Particles: History and Recent Developments", *J. Photoch. Photobio. C* 12 (4), 237-68, [2011](#).

- (20) D. Tigreat, "Points réglementaire et normatif sur l'hydrogène en 2009", *Rapport d'étude de l'INERIS* DRA-09-101596-02693A, 2009.
- (21) G. Centi, E. A. Quadrelli and S. Perathoner, "Catalysis for CO<sub>2</sub> Conversion: a Key Technology for Rapid Introduction of Renewable Energy in the Value Chain of Chemical Industries", *Energy Environ. Sci.* 6, 1711-31, 2013.
- (22) A. Heinzl, J. Wartmann, G. Dura and P. Helm, *Hydrogen and Fuel Cell*, Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- (23) P. W. Atkins, *Eléments de Chimie Physique, 2<sup>de</sup> édition*, De Boeck Université, 1998.
- (24) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, "Solar Cell Efficiency Tables (Version 45)", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 23 (1), 1-9, 2015.
- (25) C. Vayenas, R. White, M. Gamboa-Aldeco and Y. Hori, "Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal Electrodes" in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 42, p. 89-189, Springer New York, 2008.
- (26) Y. Hori, K. Kikuchi and S. Suzuki, "Production of CO and CH<sub>4</sub> in Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at Metal Electrodes in Aqueous Hydrogencarbonate Solution", *Chem. Lett.* 14 (11), 1695-98, 1985.
- (27) Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata and S. Suzuki, "Production of Methane and Ethylene in Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Copper Electrode in Aqueous Hydrogencarbonate Solution", *Chem. Lett.* 15 (6), 897-98, 1986.
- (28) H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Imai, M. Maeda and K. Ito, "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Various Metal Electrodes in Aqueous Potassium Hydrogen Carbonate Solution", *Bull. Chem. Soc. Jap.* 63 (9), 2459-62, 1990.
- (29) D. W. DeWulf, T. Jin and A. J. Bard, "Electrochemical and Surface Studies of Carbon Dioxide Reduction to Methane and Ethylene at Copper Electrodes in Aqueous Solutions", *J. Electrochem. Soc.* 136 (6), 1686-91, 1989.
- (30) M. Qureshi and S. S. Mohammad, "Photochemical Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solution", *J. Phys. Chem.* 36 (8), 2205-16, 1931.
- (31) B. H. Mahan, "Photolysis of Carbon Dioxide", *J. Chem. Phys.* 33 (4), 959-65, 1960.
- (32) P. Warneck, "Reactions of <sup>1</sup>D Oxygen Atoms in the Photolysis of Carbon Dioxide", *Disc. Faraday Soc.* 37 (0), 57-65, 1964.
- (33) A. Corma and H. Garcia, "Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> for Fuel Production: Possibilities and Challenges", *J. Catal.* 308 (0), 168-75, 2013.
- (34) F. Sastre, A. Corma and H. Garcia, "185 nm Photoreduction of CO<sub>2</sub> to Methane by Water. Influence of the Presence of a Basic Catalyst", *J. Am. Chem. Soc.* 134 (34), 14137-41, 2012.
- (35) K. Weissermel and H.-J. Arpe, "Chap.6. Syntheses involving Carbon Monoxide" in *Industrial Organic Chemistry*, p. 127-44, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008.
- (36) S. Fujita, M. Usui, H. Ito and N. Takezawa, "Mechanisms of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and from Carbon Monoxide at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO", *J. Catal.* 157 (2), 403-13, 1995.
- (37) J. Nerlov and I. Chorkendorff, "Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>, CO, and H<sub>2</sub> over Cu(100) and Ni/Cu(100)", *J. Catal.* 181 (2), 271-79, 1999.
- (38) L. Martínez-Suárez, N. Siemer, J. Frenzel and D. Marx, "Reaction Network of Methanol Synthesis over Cu/ZnO Nanocatalysts", *ACS Catal.* ASAP (doi: 10.1021/acscatal.5b00442), 2015.
- (39) A. Galadima and O. Muraza, "From Synthesis Gas Production to Methanol Synthesis and Potential Upgrade to Gasoline Range Hydrocarbons: A Review", *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 25 (0), 303-16, 2015.
- (40) M. Schwartz, M. E. Vercauteren and A. F. Sammells, "Fischer-Tropsch Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction to Fuels and Chemicals", *J. Electrochem. Soc.* 141 (11), 3119-27, 1994.
- (41) H. Schulz, "Short History and Present Trends of Fischer-Tropsch Synthesis", *Applied Cat. A* 186 (1-2), 3-12, 1999.
- (42) M. E. Dry, "The Fischer-Tropsch Process: 1950-2000", *Catal. Today* 71 (3-4), 227-41, 2002.
- (43) K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo and T. Takewaki, "Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Ti-β Zeolite Photocatalysts: Effect of the Hydrophobic and Hydrophilic Properties", *J. Phys. Chem. B* 105 (35), 8350-55, 2001.
- (44) A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature* 238 (5358), 37-38, 1972.
- (45) K. Hirano, K. Inoue and T. Yatsu, "Photocatalysed reduction of CO<sub>2</sub> in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension mixed with copper powder", *J. Photoch. Photobio. A* 64 (2), 255-58, 1992.

- (46) Y. Li, W.-N. Wang, Z. Zhan, M.-H. Woo, C.-Y. Wu and P. Biswas, "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on mesoporous silica supported Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts", *Applied Cat. B* 100 (1-2), 386-92, [2010](#).
- (47) H. Yamashita, H. Nishiguchi, N. Kamada, M. Anpo, Y. Teraoka, H. Hatano, S. Ehara, K. Kikui, L. Palmisano, A. Sclafani, M. Schiavello and M. A. Fox, "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub> and Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts", *Res. Chem. Intermediat.* 20 (8), 815-23, [1994](#).
- (48) K. Kalyanasundaram and M. Graetzel, "Artificial Photosynthesis: Biomimetic Approaches to Solar Energy Conversion and Storage", *Curr. Opin. Biotech.* 21 (3), 298-310, [2010](#).
- (49) K. Koci, L. Obalova and Z. Lacny, "Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> over TiO<sub>2</sub> Based Catalysts", *Chem. Pap.* 62 (1), 1-9, [2008](#).
- (50) V. P. Indrakanti, J. D. Kubicki and H. H. Schobert, "Photoinduced Activation of CO<sub>2</sub> on Ti-based Heterogeneous Catalysts: Current State, Chemical Physics-based Insights and Outlook", *Energy Environ. Sci.* 2, 745-8, [2009](#).
- (51) S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende and J. K. Stolarczyk, "Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and Other Semiconductors", *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (29), 7372-408, [2013](#).
- (52) Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han and C. Li, "Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations", *Chem. Rev.* 114 (19), 9987-10043, [2014](#).
- (53) J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo and D. W. Bahnemann, "Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials", *Chem. Rev.* 114 (19), 9919-86, [2014](#).
- (54) O. Ishitani, "Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methane and Acetic Acid by an Aqueous Suspension of Metal-deposited TiO<sub>2</sub>", *J. Photoch. Photobiol. A* 72 (3), 269-71, [1993](#).
- (55) A. Primo, A. Corma and H. Garcia, "Titania Supported Gold Nanoparticles as Photocatalyst", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (3), 886-910, [2011](#).
- (56) Y. Chen, C. W. Li and M. W. Kanan, "Aqueous CO<sub>2</sub> Reduction at Very Low Overpotential on Oxide-Derived Au Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* 134 (49), 19969-72, [2012](#).
- (57) R. M. Navarro Yerga, M. C. Álvarez Galván, F. del Valle, J. A. Villoria de la Mano and J. L. G. Fierro, "Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation", *ChemSusChem* 2 (6), 471-85, [2009](#).
- (58) J. N. Butler, *Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications*, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass., [1982](#).
- (59) R. Crovetto, "Evaluation of Solubility Data of the System CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O from 273 K to the Critical Point of Water", *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20 (3), 575-89, [1991](#).
- (60) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* Vol. 85, D. R. Lide, ed., CRC Press, Boca Raton, FL, [2005](#).
- (61) C.-C. Chuang, C.-C. Chen and J.-L. Lin, "Photochemistry of Methanol and Methoxy Groups Adsorbed on Powdered TiO<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem. B* 103 (13), 2439-44, [1999](#).
- (62) M. Shen and M. A. Henderson, "Identification of the Active Species in Photochemical Hole Scavenging Reactions of Methanol on TiO<sub>2</sub>", *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2 (21), 2707-10, [2011](#).
- (63) M. Krishnamurthy, "Synthesis and Characterization of a New Water-Soluble Porphyrin", *Indian J. Chem B* 15 (10), 964-66, [1977](#).
- (64) K. Kalyanasundaram, "Photochemistry of Water-soluble Porphyrins: Comparative Study of Isomeric Tetrapyrrolyl- and Tetrakis(N-methylpyridiniumyl)porphyrins", *Inorg. Chem.* 23 (16), 2453-59, [1984](#).
- (65) A. Kalilur Rahiman, K. Shanmuga Bharathi, S. Sreedaran and V. Narayanan, "Epoxidation of Styrene by Fe, Mn, and V Metalloporphyrins Encapsulated Si, Al, Ti And V- Mcm-41", *Catal. Lett.* 127, 175-82, [2009](#).
- (66) C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant and A. Tatin, "Efficient and Selective Molecular Catalyst for the CO<sub>2</sub>-to-CO Electrochemical Conversion in Water", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 112 (22), 6882-86, [2015](#).
- (67) N. Ikuta, S.-y. Takizawa and S. Murata, "Photochemical Reduction of CO<sub>2</sub> with Ascorbate in Aqueous Solution Using Vesicles Acting as Photocatalysts", *Photochem. Photobiol. Sci.* 13 (4), 691-702, [2014](#).
- (68) K. Maruszewski, M. Jasiorski, D. Hreniak and W. Strek, "Photochemical Reduction of Methyl Viologen in Silicate Xerogels Obtained by the Sol-Gel Process", *J. Mol. Struct.* 597 (1-3), 273-77, [2001](#).
- (69) A. J. Morris, G. J. Meyer and E. Fujita, "Molecular Approaches to the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide for Solar Fuels", *Acc. Chem. Res.* 42 (12), 1983-94, [2009](#).
- (70) M. Bourrez, F. Molton, S. Chardon-Noblat and A. Deronzier, "[Mn(bipyridyl)(CO)<sub>3</sub>Br]: An Abundant Metal Carbonyl Complex as Efficient Electrocatalyst for CO<sub>2</sub> Reduction", *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (42), 9903-06, [2011](#).

- (71) H. Takeda, H. Koizumi, K. Okamoto and O. Ishitani, "Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction using a Mn Complex as a Catalyst", *Chem. Commun.* 50 (12), 1491-93, [2014](#).
- (72) A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chem. Rev.* 95 (3), 735-58, [1995](#).
- (73) X. Jiang, T. Herricks and Y. Xia, "CuO Nanowires Can Be Synthesized by Heating Copper Substrates in Air", *Nano Lett.* 2 (12), 1333-38, [2002](#).
- (74) D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurić, Z. T. Liu, M. H. Xie, J. Gao and W. K. Chan, "CuO Nanostructures Prepared by a Chemical Method", *J. Cryst. Growth* 282 (1-2), 105-11, [2005](#).
- (75) J. Quan Qi, H. Yong Tian, L. Tu Li and H. Lai Wah Chan, "Fabrication of CuO Nanoparticle Interlinked Microsphere Cages by Solution Method", *Nanoscale Res. Lett.* 2 (2), 107-11, [2007](#).
- (76) F. Bayansal, H. A. Cetinkara, S. Kahraman, H. M. Cakmak and H. S. Güder, "Nano-structured CuO Films Prepared by Simple Solution Methods: Plate-like, Needle-like and Network-like Architectures", *Ceram. Int.* 38 (3), 1859-66, [2012](#).
- (77) X. Liu, Z. Li, Q. Zhang, F. Li and T. Kong, "CuO Nanowires Prepared via a Facile Solution Route and their Photocatalytic Property", *Mater. Lett.* 72 (0), 49-52, [2012](#).
- (78) G. R. Dey, A. D. Belapurkar and K. Kishore, "Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methane using TiO<sub>2</sub> as Suspension in Water", *J. Photoch. Photobio. A* 163 (3), 503-08, [2004](#).
- (79) G. R. Dey, "Chemical Reduction of CO<sub>2</sub> to Different Products during Photo Catalytic Reaction on TiO<sub>2</sub> under Diverse Conditions: an Overview", *J. Nat. Gas Chem.* 16 (3), 217-26, [2007](#).
- (80) D. J. L. Brett, A. Atkinson, D. Cumming, E. Ramírez-Cabrera, R. Rudkin and N. P. Brandon, "Methanol as a direct fuel in intermediate temperature (500-600°C) solid oxide fuel cells with copper based anodes", *Chemical Engineering Science* 60 (21), 5649-62, [2005](#).
- (81) K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, Y. Nawa, G. K. Paul and T. Sakurai, "Thin film deposition of Cu<sub>2</sub>O and application for solar cells", *Sol. Energy* 80, 715-22, [2006](#).
- (82) P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J.-M. Tarascon, "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries", *Nature* 407, 496-99, [2000](#).
- (83) S. T. Shishiyanu, T. S. Shishiyanu and O. I. Lupan, "Novel NO<sub>2</sub> gas sensor based on cuprous oxide thin films", *Sensor. Actuat. B* 113, 468-76, [2006](#).
- (84) F. Bayansal, S. Kahraman, G. Cankaya, H. A. Cetinkara, H. S. Güder and H. M. Cakmak, "Growth of Homogenous CuO Nano-structured Thin Films by a Simple Solution Method", *J. Alloys Compd.* 509 (5), 2094-98, [2011](#).
- (85) C.-Y. Chiang, Y. Shin, K. Aroh and S. Ehrman, "Copper Oxide Photocathodes Prepared by a Solution Based Process", *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (10), 8232-39, [2012](#).
- (86) Y.-F. Lim, J. J. Choi and T. Hanrath, "Facile Synthesis of Colloidal CuO Nanocrystals for Light-Harvesting Applications", *J. Nanomat.* 2012, 1-6, [2012](#).
- (87) Y.-F. Lim, C. S. Chua, C. J. J. Lee and D. Chi, "Sol-gel Deposited Cu<sub>2</sub>O and CuO Thin Films for Photocatalytic Water Splitting", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (47), 25928-34, [2014](#).
- (88) Z. Yang, J. Xu, W. Zhang, A. Liu and S. Tang, "Controlled synthesis of CuO nanostructures by a simple solution route", *J. Solid State Chem.* 180 (4), 1390-96, [2007](#).
- (89) K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, G. Ghadimkhani, W. Chanmanee and C. Janáky, "Tailoring Copper Oxide Semiconductor Nanorod Arrays for Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methanol", *ChemPhysChem* 14 (10), 2251-59, [2013](#).
- (90) K. P. Muthe, J. C. Vyas, S. N. Narang, D. K. Aswal, S. K. Gupta, D. Bhattacharya, R. Pinto, G. P. Kothiyal and S. C. Sabharwal, "A study of the CuO phase formation during thin film deposition by molecular beam epitaxy", *Thin Solid Films* 324 (1-2), 37-43, [1998](#).
- (91) S. Ghosh, D. K. Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya and W. Assmann, "Deposition of thin films of different oxides of copper by RF reactive sputtering and their characterization", *Vacuum* 57 (4), 377-85, [2000](#).
- (92) K. Mageshwari and R. Sathyamoorthy, "Physical Properties of Nanocrystalline CuO Thin Films Prepared by the SILAR Method", *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 16 (2), 337-43, [2013](#).
- (93) D. Chauhan, V. R. Satsangi, S. Dass and R. Shrivastav, "Preparation and Characterization of Nanostructured CuO Thin Films for Photoelectrochemical Splitting of Water", *Bull. Mater. Sci.* 29 (7), 709-16, [2006](#).
- (94) C. Zhu and M. J. Panzer, "Seed Layer-Assisted Chemical Bath Deposition of CuO Films on ITO-Coated Glass Substrates with Tunable Crystallinity and Morphology", *Chem. Mater.* 26 (9), 2960-66, [2014](#).

- (95) J. I. Langford and A. J. C. Wilson, "Scherrer After Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size", *Journal of Applied Crystallography* 11 (2), 102-13, 1978.
- (96) J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", *Phys. Status Solidi B* 15 (2), 627-37, 1966.
- (97) F. P. Koffyberg and F. A. Benko, "A Photoelectrochemical Determination of the Position of the Conduction and Valence Band Edges of *p*-type CuO", *J. Appl. Phys.* 53 (2), 1173-77, 1982.
- (98) S. Rehman, A. Mumtaz and S. K. Hasanain, "Size Effects on the Magnetic and Optical Properties of CuO Nanoparticles", *J. Nanopart. Res.* 13, 2497-507, 2011.
- (99) M. Heinemann, B. Eifert and C. Heiliger, "Band Structure and Phase Stability of the Copper Oxides Cu<sub>2</sub>O, CuO, and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>", *Phys. Rev. B* 87 (11), 115111-5, 2013.
- (100) N. A. M. Shanid and M. A. Khadar, "Evolution of Nanostructure, Phase Transition and Band Gap Tailoring in Oxidized Cu Thin Films", *Thin Solid Films* 516 (18), 6245-52, 2008.
- (101) R. S. Loewe, A. Ambroise, K. Muthukumar, K. Padmaja, A. B. Lysenko, G. Mathur, Q. Li, D. F. Bocian, V. Misra and J. S. Lindsey, "Porphyrins Bearing Mono or Tripodal Benzylphosphonic Acid Tethers for Attachment to Oxide Surfaces", *J. Org. Chem.* 69 (5), 1453-60, 2004.
- (102) D. Andriamasinoro, R. Kieffer, A. Kiennemann and P. Poix, "Preparation of stabilized copper-rare earth oxide catalysts for the synthesis of methanol from syngas", *Applied Cat. A* 106 (2), 201-12, 1993.
- (103) M. Le, M. Ren, Z. Zhang, P. T. Sprunger, R. L. Kurtz and J. C. Flake, "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH at Copper Oxide Surfaces", *J. Electrochem. Soc.* 158 (5), E45-9, 2011.



## Chapitre 4 – Publications représentatives

---

**P6.** *Solvation Dynamics of Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. II. Propanediols*

J. Bonin, I. Lampre, P. Pernot, and M. Mostafavi\*

*Journal of Physical Chemistry A* 111 (23), 4902-13, 2007.

<http://dx.doi.org/10.1021/jp068323q>

**Abstract:** Temporal evolution of transient absorption spectra of electrons produced by two-photon ionization of two isomers, propane-1,2-diol (12PD) and propane-1,3-diol (13PD), with 263 nm femtosecond laser pulses has been studied on picosecond time scale. The two-photon absorption coefficients of 12PD and 13PD at 263 nm were determined to be  $\beta = (2.0 \pm 0.3) \times 10^{-11}$  and  $(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-11} \text{ m W}^{-1}$ , respectively. Time-resolved absorption spectra ranging from 440 to 720 nm have been measured, showing a blue shift for the first tens of picoseconds for both solvents. However, the observed solvation dynamics of electron appears faster in 13PD than in 12PD. The transient signals of electron solvation have then been reconstructed with different models (stepwise mechanism or continuous relaxation model) using a Bayesian data analysis method. Results are discussed, compared with those previously obtained in ethylene glycol (*J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 1705) and corroborate the interpretation, according to which the solvation of electrons is mainly governed by continuous solvent molecular motions.

**P11.** *Intrinsic Reactivity and Driving Force Dependence in Concerted Proton-Electron Transfers to Water Illustrated by Phenol Oxidation*

J. Bonin, C. Costentin, C. Louault, M. Rober, M. Routier and J.-M. Savéant\*

*Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.* 107 (8), 3367-72, 2010.

<http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0914693107>

**Abstract:** Three experimental techniques, laser flash photolysis, redox catalysis, and stopped-flow, were used to investigate the variation of the oxidation rate constant of phenol in neat water with the driving force offered by a series of electron acceptors. Taking into account a result previously obtained with a low-driving force electron acceptor thus allowed scanning more than half an electron-volt driving force range. Variation of the rate constant with pH showed the transition between a direct phenol oxidation reaction at low pH, where the rate constant does not vary with pH, and a stepwise reaction involving the prior deprotonation of phenol by  $\text{OH}^-$ , characterized by a unity-slope variation. Analyses of the direct oxidation kinetics, based on its variation with the driving force and on the determination of H/D isotope effects, ruled out a stepwise mechanism in which electron transfer is followed by the deprotonation of the initial cation radical at the benefit of a pathway in which proton and electron are transferred concertedly. Derivation of the characteristics of counterdiffusion in termolecular reactions allowed showing that the concerted process is under activation control. It is characterized by a remarkably small reorganization energy, in line with the electrochemical counterpart of the reaction, underpinning the very peculiar behavior of water as proton acceptor when it is used as the solvent.

**P12.** *Water (in Water) as an Intrinsically Efficient Proton Acceptor in Concerted Proton Electron Transfers*

J. Bonin, C. Costentin, C. Louault, M. Robert and J.-M. Savéant\*

*Journal of the American Chemical Society* 133 (17), 6668-74, **2011**.

<http://dx.doi.org/10.1021/ja110935c>

Abstract: The oxidation of PhOH in water by photochemically generated Ru<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub> is taken as prototypical example disclosing the special character of water, in the solvent water, as proton acceptor in concerted proton–electron transfer reactions. The variation of the rate constant with temperature and driving force, as well as the variation of the H/D kinetic isotope effect with temperature, allowed the determination of the reaction mechanism characterized by three intrinsic parameters, the reorganization energy, a pre-exponential factor measuring the vibronic coupling of electronic states at equilibrium distance, and a distance-sensitivity parameter. Analysis of these characteristics and comparison with a standard base, hydrogen phosphate, revealed that electron transfer is concerted with a Grotthuss-type proton translocation, leading to a charge delocalized over a cluster involving several water molecules. A mechanism is thus uncovered that may help in understanding how protons could be transported along water chains over large distances in concert with electron transfer in biological systems.

**P18.** *Homogeneous Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CO Using Iron(0) Porphyrin Catalysts: Mechanism and Intrinsic Limitations*

J. Bonin,\* M. Chaussemier, M. Robert\* and M. Routier

*ChemCatChem* 6 (11), 3200-7, **2014**.

<http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201402515>

Abstract: A photochemical catalytic reduction of CO<sub>2</sub> was performed in an organic solvent with iron(0) porphyrins as homogeneous molecular catalysts under visible light irradiation. With modified tetraphenylporphyrins consisting of internal phenolic groups, the photochemical process led to the production of CO, with H<sub>2</sub> as a minor product. High catalytic selectivity for CO formation and turnover numbers up to 30 were obtained. Degradation of the catalyst occurred at longer irradiation times, along with decreased selectivity. Furthermore, addition of a weak acid, which increased the reduction efficiency under electrochemical conditions, led to rapid deactivation of the catalyst. With the unmodified tetraphenylporphyrin as catalyst, we observed lower performance and higher proportion of H<sub>2</sub>, which highlighted differences in the reduction pathways followed. A combination of a spectroscopic study and product analysis performed under various conditions led to detailed reduction mechanisms and helped pave the way for designing durable photocatalytic systems.

**P19.** *Selective and Efficient Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to CO Using Visible Light and an Iron Based Homogeneous Catalyst*

J. Bonin,\* M. Robert\* and M. Routier

*Journal of the American Chemical Society* 136 (48), 16768-71, **2014**.

<http://dx.doi.org/10.1021/ja510290t>

**Abstract:** Converting CO<sub>2</sub> into valuable compounds using sunlight as the energy input and an earth-abundant metal complex as the catalyst is an exciting challenge related to contemporary energy issues as well as to climate change. By using an inexpensive organic photosensitizer under visible-light excitation ( $\lambda > 400$  nm) and a substituted iron(0) tetraphenylporphyrin as a homogeneous catalyst, we have been able to generate carbon monoxide from CO<sub>2</sub> selectively with high turnover numbers. Sustained catalytic activity over a long time period ( $t > 50$  h) did not lead to catalyst or sensitizer deactivation. A catalytic mechanism is proposed.

