

Les carburants solaires

Photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques

Nicolas Kaeffer, Nicolas Queyriaux, Murielle Chavarot-Kerlidou, Marc Fontecave et Vincent Artero

Résumé L'avenir énergétique de nos sociétés modernes repose sur notre capacité à développer des solutions durables de production de carburants à partir de ressources abondantes comme l'eau et le dioxyde de carbone. Dans ce contexte, la photosynthèse, développée par certains organismes vivants pour produire leur biomasse et alimenter leur métabolisme, donne les clés pour concevoir de nouveaux systèmes photocatalytiques à base d'éléments abondants : c'est la photosynthèse artificielle. Cette discipline transverse associe, autour de concepts d'électro- et de photochimie, chimie moléculaire, biochimie et (nano)sciences des matériaux pour permettre le stockage d'énergie solaire sous forme d'énergie chimique (dihydrogène ou hydrocarbures, par exemple).

Mots-clés Hydrogène, photocatalyse, catalyse bio-inspirée, photosynthèse.

Abstract **Artificial photosynthesis and photoelectrochemical processes for the production of solar fuels**
The production of solar fuels from sunlight, water and carbon dioxide, all three being abundant and renewable resources, is an appealing solution to the energetic challenge of our society. Photosynthesis, the process developed by nature to convert sunlight into biomass, is an inspiration for the design of new and sustainable photocatalytic systems based on Earth-abundant elements, as a way to store solar energy into chemical energy. This field is called artificial photosynthesis and develops at the interface between synthetic chemistry, biochemistry and materials science.

Keywords Hydrogen, photocatalysis, bioinspired catalysis, photosynthesis

Le rayonnement solaire constitue sans nul doute la source d'énergie renouvelable la plus abondante sur Terre. Elle est cependant intermittente et inégalement répartie à la surface du globe. Bien que la technologie photovoltaïque permette de la convertir efficacement en électricité, la production de carburants, emmagasinant l'énergie collectée sous forme de liaisons chimiques, constitue la seule voie permettant d'envisager le stockage énergétique des énergies renouvelables à l'échelle du térajoule. Certains projets, tels que la plateforme MYRTE en Corse, visent ainsi à l'évaluation du couplage de technologies photovoltaïques avec l'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène (H_2). Ce gaz est un vecteur énergétique prometteur, facilement reconvertible en électricité grâce aux technologies de piles à combustible. L'hydrogène peut également être utilisé pour produire méthanol ou méthane à partir de dioxyde de carbone. Une installation de 6 MW couplant électrolyse et méthanation vient ainsi d'être installée à Werlte en Basse Saxe (Allemagne) par ETOGAS pour Audi.

Alternativement, le développement de technologies de conversion directe de l'énergie solaire en carburants (sans passer par la production intermédiaire d'électricité) permettrait sans doute de réduire les coûts tout en autorisant le stockage massif et durable de l'énergie solaire. C'est d'ailleurs la solution développée par le monde vivant : les plantes, lors de la photosynthèse, utilisent la lumière pour

synthétiser directement des molécules à haute valeur énergétique, telles que les sucres, par réduction du CO_2 couplée à l'oxydation de l'eau (voir encadré).

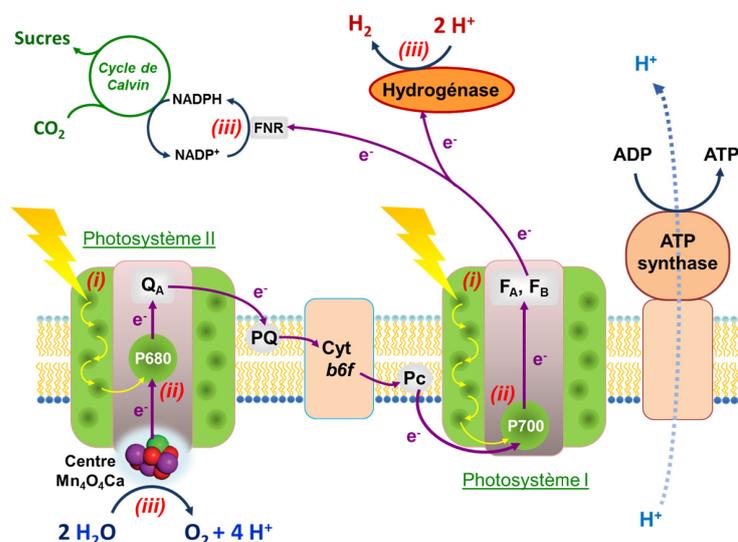
Photosynthèse artificielle

Le processus photosynthétique a depuis longtemps fasciné les chimistes qui ont essayé d'en reproduire les étapes-clés [1]. La production d'hydrogène par photodécomposition directe de l'eau constitue la cible privilégiée de ces recherches. Cependant, la production de méthane, de carburants liquides (acide formique, méthanol) ou de gaz de synthèse ($CO + H_2$) via la photoréduction directe du CO_2 , mais aussi via sa réduction électrochimique, est également une alternative d'actualité, précédemment illustrée dans *L'Actualité Chimique* [2].

De manière générale, un système photosynthétique artificiel doit être capable (i) d'absorber des photons, idéalement dans le spectre visible (représentant 40 % de l'énergie solaire incidente) ; (ii) de convertir l'énergie de ces photons en potentiel électrochimique par un processus de séparation de charges photo-induit ; et (iii) d'utiliser ce potentiel électrochimique pour oxyder l'eau et réduire les protons ou le CO_2 à travers des processus catalytiques multi-électroniques (les notations (i)-(iii) renvoient aux indications de l'encadré). Les deux premières étapes de ce processus sont réalisées par

La photosynthèse naturelle

Les étapes clés de la photosynthèse sont l'absorption de la lumière – notée (i) sur la *figure* et dans le texte qui suit –, la conversion de l'énergie des photons absorbés en potentiel électrochimique par un processus de séparation de charges (ii), et l'utilisation de ce potentiel électrochimique pour réaliser des réactions catalytiques au niveau de sites enzymatiques (iii). Une fraction des photons solaires du spectre visible est d'abord absorbée (i) par des photosensibilisateurs moléculaires (carotènes et chlorophylles, voir l'article de J.P. Renault et B. Valeur dans ce numéro [16]) enfouis dans le photosystème II (PSII), un complexe protéique comprenant plusieurs dizaines de protéines, de lipides et autres cofacteurs [1]. Au niveau d'une paire spéciale de chlorophylles (P680), cette absorption d'énergie produit *in fine* une paire « électron-trou », stabilisée par un mécanisme de séparation de charges très efficace et très rapide (ii). Il en est ainsi pour chaque photon absorbé. Lorsque quatre équivalents oxydants (les « trous ») se sont accumulés sur le site catalytique du PSII, un complexe de manganèse et de calcium (Mn_4O_4Ca), ce dernier est alors capable d'oxyder deux molécules d'eau en dioxygène (iii). Les électrons excités sont de leur côté rapidement éloignés du site où se déroule l'oxydation de l'eau *via* une cascade de transferts d'électrons, impliquant divers centres redox comme des quinones (Q_A , PQ), le cytochrome b6f (renfermant un hème) ou la plastocyanine (Pc, une protéine à cuivre). Ces électrons atteignent alors le photosystème I (PSI), capable de leur redonner de l'énergie *via* un mécanisme (i)-(ii) similaire à celui décrit plus haut pour le PSII. Les électrons ré-énergisés par le PSI ont un potentiel redox suffisant pour réduire un cofacteur biologique, le cation du nicotinamide adénine dinucléotide phosphate ($NADP^+$), en NADPH au niveau d'une enzyme (iii), la ferredoxine-NADP réductase (FNR). Le NADPH fournit le pouvoir réducteur au cycle de Calvin qui transforme le gaz CO_2 en sucres. Certaines microalgues et cyanobactéries photosynthétiques, dans des conditions très particulières leur permettant d'équilibrer leur métabolisme énergétique, sont également capables de réduire les protons en hydrogène (iii) grâce à l'intervention de métallo-enzymes, les hydrogénases (voir l'autre article sur la photosynthèse artificielle dans ce numéro [17]).



un (ou plusieurs) photosensibilisateur(s), qu'il faut combiner à des catalyseurs spécifiques capables de réaliser la dernière étape.

Il existe à ce jour une grande variété de systèmes photosynthétiques artificiels décrits dans la littérature, sans qu'il soit possible d'identifier avec certitude celui qui aboutira à une application technologique viable. Alors que certains d'entre eux exploitent la grande efficacité de biomolécules (enzymes et photosystèmes), d'autres tirent parti de l'ingénierie moléculaire pour combiner colorants synthétiques et catalyseurs bio-inspirés. Enfin, les matériaux inorganiques constituent des motifs particulièrement stables, qu'il s'agisse de semi-conducteurs absorbant la lumière ou de films et nanoparticules catalytiques. Nous décrivons ci-après quelques-uns de ces systèmes présentant une activité photocatalytique, soit pour l'oxydation de l'eau, soit pour la production d'hydrogène ou la réduction du CO_2 .

Constructions biochimiques

Compte tenu de la grande efficacité des systèmes biologiques, il paraît logique d'exploiter les biomolécules isolées pour les intégrer dans des dispositifs. Ainsi le photosystème II (PSII), pour l'oxydation de l'eau, ou une construction biochimique résultant de la fusion du photosystème I (PSI) et d'une enzyme hydrogénase, pour la réduction des protons, ont pu

être immobilisés sur des surfaces d'électrodes à base d'or ou d'oxydes métalliques conducteurs transparents comme l'oxyde d'étain et d'indium (ITO) [1]. Ces électrodes souffrent cependant d'une stabilité modeste, inhérente à la nature biologique des catalyseurs, et délivrent de faibles courants sous irradiation, car la taille des édifices protéiques ne permet pas une grande densité de greffage.

Systèmes photochimiques synthétiques

Si les approches de chimie moléculaire développées initialement ont essentiellement visé à reproduire les étapes de capture de la lumière et de séparation de charges, on voit se développer depuis une dizaine d'années des dispositifs supramoléculaires combinant les fonctions de capture de lumière, de séparation de charges et de catalyse. Ils comprennent généralement un donneur ou un accepteur sacrificiel d'électrons, un photosensibilisateur (PS) et un catalyseur. En 2008, un tel système photocatalytique supramoléculaire de production d'hydrogène a ainsi été élaboré par notre équipe en couplant un photosensibilisateur métallo-organique et un catalyseur à base de cobalt appelé cobaloxime (*figure 1A*) [3]. Sous l'effet de la lumière, une paire excitée « électron-trou » est créée au niveau du motif photosensible à base de ruthénium. La triéthylamine, consommée dans cette opération, va rapidement fournir des électrons pour

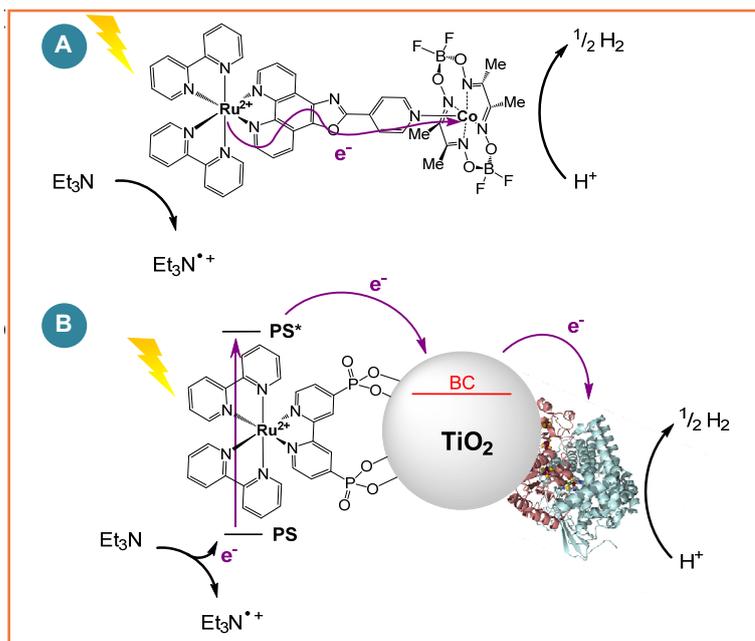


Figure 1 - Systèmes photocatalytiques de production d'hydrogène de type supramoléculaire synthétique (A), ou de type bio-hybride (B), en présence de triéthylamine agissant comme donneur d'électrons sacrificiel.

comblent le trou ainsi généré et évitent la recombinaison de la paire « électron-trou », puis l'électron est transféré vers le catalyseur pour réduire les protons en hydrogène. Dans le même esprit, des systèmes photocatalytiques hybrides ont été préparés par E. Reisner et F. Armstrong (figure 1B) [4]. Le mécanisme d'absorption des photons et de séparation des charges est là encore effectué par un complexe de ruthénium, mais les électrons sont transférés à une hydrogénase *via* une

particule d'oxyde de titane (TiO_2) sur laquelle l'enzyme et le photosensibilisateur sont co-greffés.

Des constructions similaires ont été développées pour la photo-oxydation de l'eau. Dans l'exemple montré sur la figure 2, issu des travaux de D. Gust, T. et A. Moore [5], un photosensibilisateur de la même famille est immobilisé sur une électrode à base de TiO_2 , qui sert à extraire les électrons photogénérés. L'équivalent oxydant (un « trou ») est alors transféré vers une nanoparticule d'oxyde d'iridium (IrO_x), qui catalyse l'oxydation de l'eau en oxygène. Les systèmes naturels optimisent ces transferts électroniques en couplant transfert de proton et transfert d'électron, pour stabiliser les intermédiaires réactionnels. Au sein du PSII, une paire d'acides aminés tyrosine-histidine positionnée entre la partie photosensible et le centre de dégagement de l'oxygène permet un tel couplage lors des transferts photo-induits successifs (figure 2, en encadré). Lors de ce transfert, l'oxydation de la fonction phénol d'une tyrosine par la paire spéciale est assistée par le transfert d'un proton sur une histidine adjacente pour donner le radical phénoxy stable, limitant ainsi les recombinaisons de charges. Cet intermédiaire radicalaire peut ensuite être réduit par le centre $\text{Mn}_4\text{O}_4\text{Ca}$ pour régénérer, après re-protonation, la tyrosine de départ. Pour reproduire ce mécanisme, l'équipe de D. Gust, T. et A. Moore a élaboré un médiateur incorporant des fonctions phénol et imidazole, facilitant ainsi le transfert électronique entre photosensibilisateur et catalyseur [5].

Semi-conducteurs et nanoparticules

L'absorption de lumière et la séparation des charges (figure 3) peuvent être réalisées par d'autres photosensibilisateurs moléculaires, notamment purement organiques, mais également par de nombreux matériaux inorganiques semi-

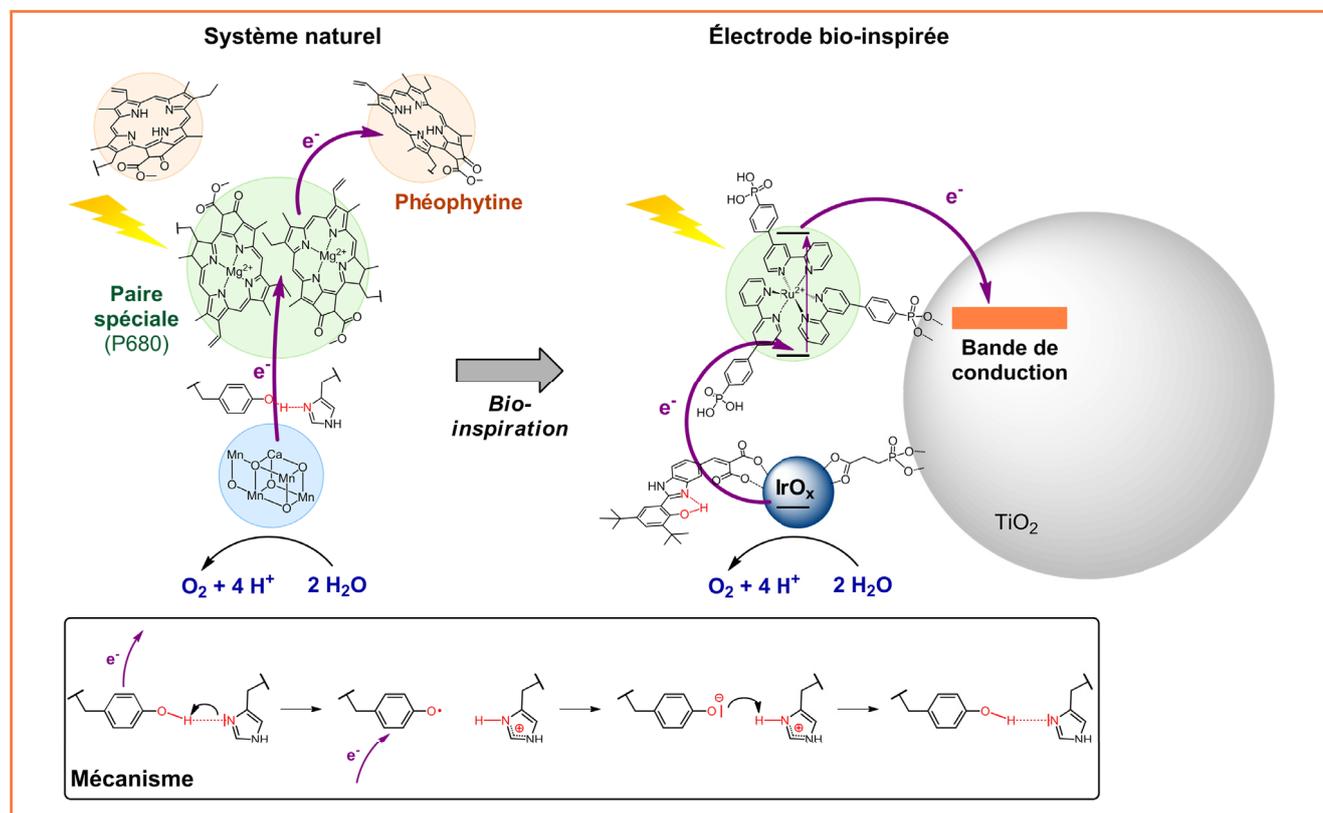


Figure 2 - Structure du système naturel et de la photo-anode bio-inspirée développée par l'équipe de D. Gust, T. et A. Moore. En encadré : mécanisme du transfert d'électron couplé au transfert de proton *via* le couple Tyr-His.

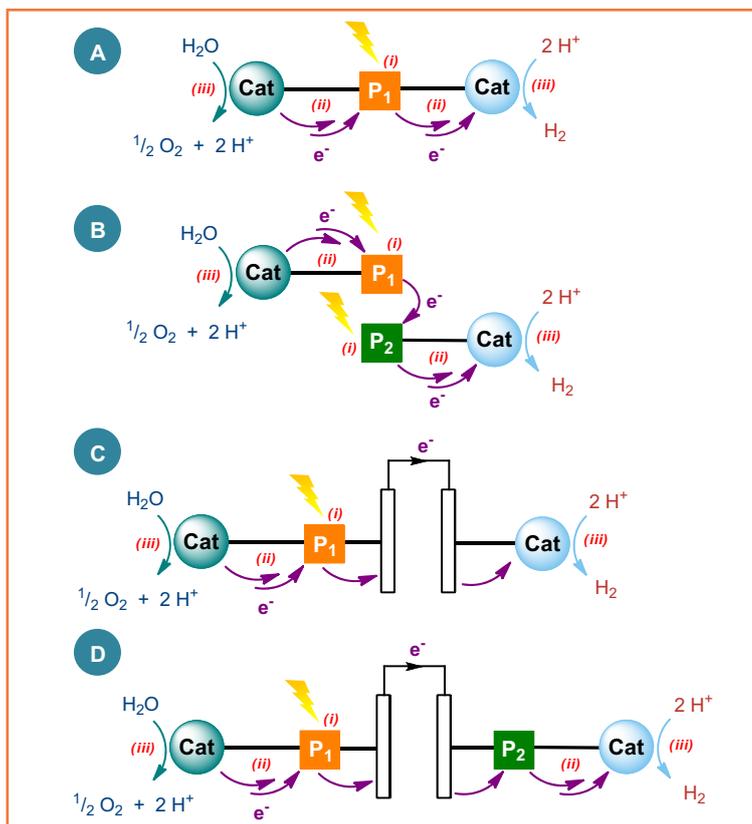


Figure 3 - Systèmes photosynthétiques artificiels : principe de fonctionnement et architectures possibles pour la construction de dispositifs. Cat : catalyseur ; P₁, P₂ : photosensibilisateurs.

conducteurs, TiO₂, WO₃, InP (figure 4), GaInP₂ (figure 5) ou Cu₂O, absorbant les photons grâce à une transition électronique dans la bande interdite localisée entre leur bande de valence et leur bande de conduction (BV et BC, figure 4).

De la même manière, à côté de catalyseurs (bio)moléculaires tels ceux montrés sur la figure 1, l'oxyde d'iridium, utilisé dans l'exemple précédent sous forme de nanoparticules inorganiques (figure 2), est un catalyseur efficace pour l'oxydation de l'eau. D'autres oxydes, renfermant des métaux plus abondants comme le cobalt, se révèlent également prometteurs pour cette réaction, alors que le sulfure de molybdène ou des alliages Ni-Mo possèdent par exemple des propriétés intéressantes pour la production d'hydrogène.

Intégration en systèmes fonctionnels

L'objectif ultime de la photosynthèse artificielle est l'intégration des systèmes décrits ci-dessus dans des dispositifs technologiques opérationnels. Diverses architectures, schématisées sur la figure 3, sont possibles.

On peut tout d'abord envisager que les photocatalyseurs soient simplement solubilisés ou suspendus dans un milieu aqueux (figures 3A et B). Des études technico-économiques ont montré que cette solution correspondait aux coûts de mise en œuvre et d'exploitation les plus faibles. Cependant, dans le cas de la production d'hydrogène, elle conduirait à un mélange stœchiométrique explosif avec l'oxygène. Sur les figures 3C et D sont décrits des dispositifs où les espèces actives sont immobilisées sur des électrodes (comme sur la figure 2) et où dégagement d'oxygène et production de carburants ont lieu dans deux compartiments distincts d'une cellule photo-électrochimique, séparés par une

membrane permettant la migration des protons. Quelle que soit l'architecture choisie, il est thermodynamiquement possible de n'intégrer qu'un seul photosensibilisateur (figures 3A et C), puisque l'énergie d'un photon de lumière visible est supérieure aux 1,23 eV requis pour la décomposition de l'eau. Cependant, il faut à la fois que le potentiel redox de l'électron photogénéré soit plus négatif que ceux des couples H⁺/H₂ ou CO₂/carburant et que le potentiel du trou photo-induit soit plus positif que celui du couple O₂/H₂O. Il faut enfin compenser les pertes énergétiques qui accompagnent inévitablement chaque transfert électronique ainsi que les surtensions nécessaires pour réaliser les réactions multi-électroniques, très contraintes sur le plan cinétique. Pour toutes ces raisons, il est plus courant d'utiliser deux motifs photosensibles, comme sur les figures 3B et D. C'est d'ailleurs ce que font les organismes photosynthétiques qui utilisent deux photosystèmes, PSI et PSII. S'il faut maintenant absorber huit, et non plus quatre, photons pour décomposer une molécule d'eau, la perte résultante en rendement de conversion énergétique peut être partiellement compensée en utilisant, au sein d'une telle cellule tandem, deux photosensibilisateurs qui absorbent des parties distinctes du spectre solaire. Les dispositifs suivants illustrent ces diverses approches.

Décomposition de l'eau par des suspensions colloïdales

Dès 1981, M. Grätzel a montré que l'on pouvait décomposer l'eau en utilisant une suspension colloïdale de particules de TiO₂ en présence d'un complexe de ruthénium [6]. Des nanoparticules de platine co-déposées sur les particules de TiO₂ assurent la production d'hydrogène tandis que l'oxydation de l'eau est réalisée par des nanoparticules d'oxyde de ruthénium (figure 4A). Alors que la

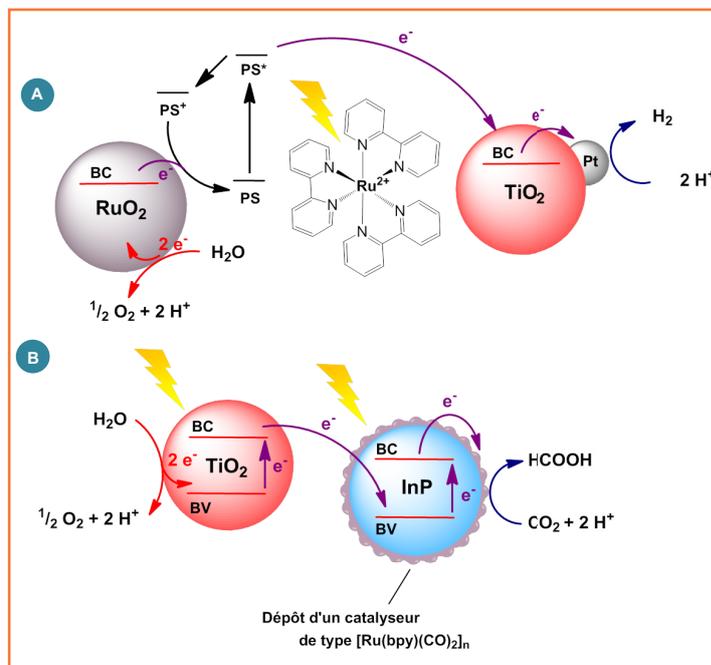


Figure 4 - Transferts d'électrons dans des suspensions colloïdales pour la production photocatalytique d'hydrogène après absorption de la lumière par un photosensibilisateur moléculaire PS (A) et pour la production d'acide formique par réduction de CO₂ après absorption de la lumière par des particules de TiO₂ et InP (B). Le donneur d'électrons est H₂O, oxydé en O₂.

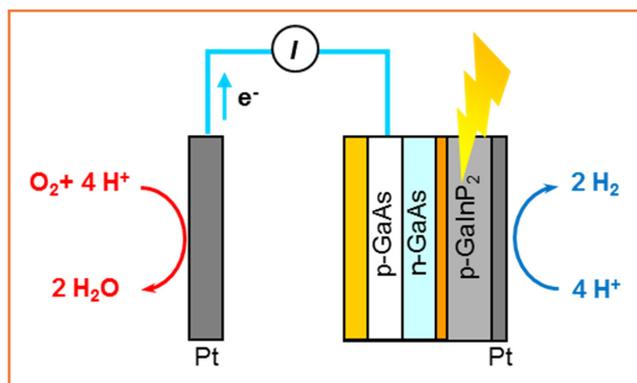


Figure 5 - Architecture de la cellule photo-électrochimique développée par Turner [10] pour la photodissociation de l'eau.

photosensibilisation du dioxyde de titane a depuis gagné ses lettres de noblesse avec le développement des cellules à colorants (voir l'article sur les cellules hybrides dans ce numéro [7]), ce système précurseur a par la suite inspiré les travaux présentés sur les figures 1B et 2. Actuellement, c'est surtout au Japon que sont développés de tels systèmes. Dans l'exemple de la figure 4B [8], deux matériaux semi-conducteurs sont combinés : TiO_2 et le phosphore d'indium (InP), interfacé avec un catalyseur polymère à liaison métal-métal de type $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})_2]_n$ développé depuis des années par l'équipe d'A. Deronzier [9]. Ce système reproduit ainsi le processus de photosynthèse en couplant oxydation de l'eau et réduction du gaz CO_2 en acide formique.

Cellules photo-électrochimiques

La première cellule photo-électrochimique a été décrite par A. Fujishima et K. Honda en 1972 [10]. Son architecture correspond à celle de la figure 3C. Une photo-anode de TiO_2 absorbe le rayonnement lumineux, sépare les charges et oxyde l'eau. Les électrons photogénérés sont utilisés pour produire de l'hydrogène au niveau d'une électrode de platine. La limitation principale de ce dispositif vient du fait que seul le rayonnement ultraviolet est absorbé et que le rendement de conversion énergétique est faible. D'autres cellules ont été développées par la suite utilisant des matériaux semi-conducteurs absorbant dans le spectre visible. Un exemple a été récemment décrit par E. Reisner qui associe, selon une architecture de type 4 D (figure 3), une photocathode de production d'hydrogène formée du semi-conducteur Cu_2O combiné à de l'oxyde de nickel agissant comme catalyseur et une photo-anode à base d'oxyde de tungstène [11].

Cellules monolithiques intégrant des éléments photovoltaïques

Une dernière solution consiste à intégrer des jonctions entre matériaux semi-conducteurs de type *p* et *n* pour produire tout ou partie du potentiel nécessaire pour réaliser les réactions catalytiques désirées. La cellule décrite par J. Turner en 1998 possède un rendement de conversion, intégré sur tout le spectre solaire, de 12,4 % [12]. Cette cellule renferme une jonction *p/n* qui fournit un photopotential supplémentaire à une photocathode à base d' InGaP_2 recouverte d'un film de platine (figure 5).

Du fait des ressources limitées en métaux précieux, le platine présent dans un grand nombre de dispositifs photo-électrochimiques, s'il permet de faire la preuve du concept,

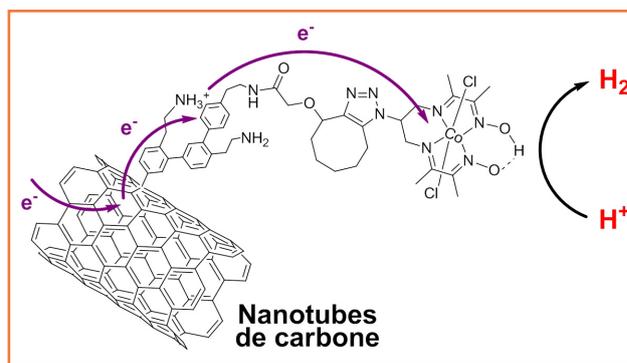


Figure 6 - Structure de l'électrode moléculaire développée à Grenoble pour la production d'hydrogène, à base de nanotubes de carbone portant le complexe diimine-dioxime de cobalt [13].

reste un problème pour un développement à grande échelle de cette technologie. Son remplacement par des catalyseurs non nobles est possible, là encore dans une démarche bio-inspirée. Notre équipe a par exemple montré que le greffage covalent de complexes de nickel ou de cobalt sur des nanotubes de carbone permettait de préparer des matériaux d'électrodes actifs pour la production d'hydrogène avec de faibles surtensions en milieu aqueux. La figure 6 montre la structure d'un tel matériau moléculaire intégrant un complexe diimine-dioxime de cobalt et qui pourrait être intégré comme cathode dans un dispositif de type 4 C (figure 3) [13].

Les catalyseurs totalement inorganiques peuvent aussi être exploités dans ce contexte. E. Miller [14], puis plus récemment D. Nocera [15], ont combiné une cellule photovoltaïque multi-jonctions, capable de générer un photopotential de 1,7 V, avec un alliage à base de molybdène à la cathode et un oxyde métallique à l'anode. De fait, ces cellules monolithiques, qui fonctionnent par couplage entre photovoltaïque et électrolyse, développent des rendements supérieurs à 5 % lorsqu'elles sont associées à un concentrateur optique du flux solaire. Malgré le coût élevé des modules photovoltaïques qu'ils contiennent, de tels dispositifs présentant des rendements voisins de 5 à 10 % seraient économiquement viables si leur stabilité atteignait les dix ans en fonctionnement.

Conclusion

La photosynthèse artificielle est un champ de recherches en pleine expansion avec des efforts financiers et humains considérables dans les plus grands centres de recherche mondiaux aux États-Unis, en Asie (notamment au Japon) et en Europe. La diversité des approches développées à l'interface entre chimie de synthèse, chimie des protéines et science des matériaux, s'appuyant sur les concepts et les méthodes de la photochimie et de la catalyse et couplées à la montée en puissance des nanosciences, a d'ores et déjà permis d'obtenir des dispositifs pleinement fonctionnels mais dont la stabilité en opération reste limitée. Aujourd'hui, les efforts combinés en chimie moléculaire, pour élaborer des catalyseurs et des photosensibilisateurs plus efficaces et plus stables, et en science des matériaux, pour développer entre autres des substrats à forte surface spécifique, offrent de belles perspectives. La solution viendra probablement d'actions concertées à l'échelle internationale. Par exemple, le Solar Fuel Institute (SOFI), récemment créé, vise à promouvoir les collaborations entre acteurs du monde académique et industriels, tout en impliquant des investisseurs,

afin de permettre le développement rapide d'une technologie mature de conversion de l'énergie solaire en carburant.

Références

- [1] Andreiadis E.S., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Artificial photosynthesis: from molecular catalysts for light-driven water splitting to photoelectrochemical cells, *Photochem. Photobiol.*, **2011**, *87*, p. 946.
- [2] Elgrishi N., Artero V., Fontecave M., Activation du dioxyde de carbone : enzymes, catalyseurs bioinspirés et photosynthèse artificielle, *L'Act. Chim.*, **2012**, *371-372*, p. 95.
- [3] Fihri A., Artero V., Razavet M., Baffert C., Leibl W., Fontecave M., Cobaloxime-based photocatalytic devices for hydrogen production, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 564.
- [4] Reisner E., Powell D.J., Cavazza C., Fontecilla-Camps J.C., Armstrong F.A., Visible light-driven H₂ production by hydrogenases attached to dye-sensitized TiO₂ nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 18457.
- [5] Zhao Y., Swierk J.R., Megiato J.D. Jr, Sherman B., Youngblood W.J., Qin D., Lentz D.M., Moore A.L., Moore T.A., Gust D., Mallouk T.E., Improving the efficiency of water splitting in dye-sensitized solar cells by using a biomimetic electron transfer mediator, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2012**, *109*, p. 15612.
- [6] Borgarello E., Kiwi J., Pelizzetti E., Visca M., Graetzel M., Sustained water cleavage by visible-light, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 6324.
- [7] Audebert P., Deleporte E., Even J., Katan C., Odobel F., Cellules photovoltaïques organiques et hybrides : évolutions récentes et naissance d'une nouvelle filière pérovskite, *L'Act. Chim.*, **2015**, *397-398*, p. 56.
- [8] a) Sato S., Arai T., Morikawa T., Uemura K., Suzuki T.M., Tanaka H., Kajino T., Selective CO₂ conversion to formate conjugated with H₂O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 15240 ; b) Maeda K., Higashi M., Lu D.L., Abe R., Domen K., Efficient nonsacrificial water splitting through two-step photoexcitation by visible light using a modified oxynitride as a hydrogen evolution photocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 5858.
- [9] Deronzier A., Chardon-Noblat S., La réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone, une solution d'avenir pour la chimie durable ?, *L'Act. Chim.*, **2012**, *371-372*, p. 84.
- [10] Fujishima A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **1972**, *238*, p. 37.
- [11] Lin C.Y., Lai Y.H., Mersch D., Reisner E., Cu₂O vertical bar NiO_x nanocomposite as an inexpensive photocathode in photoelectrochemical water splitting, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, p. 3482.
- [12] Khaselev O., Turner J.A., A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting, *Science*, **1998**, *280*, p. 425.
- [13] Andreiadis E.S., Jacques P.-A., Tran P.D., Leyris A., Chavarot-Kerlidou M., Jousset B., Matheron M., Pécaut J., Palacin S., Fontecave M., Artero V., Molecular engineering of a cobalt-based electrocatalytic nanomaterial for H₂ evolution under fully aqueous conditions, *Nat. Chem.*, **2013**, *5*, p. 48.
- [14] Rocheleau R.E., Miller E.L., Misra A., High-efficiency photoelectrochemical hydrogen production using multijunction amorphous silicon photoelectrodes, *Energy Fuels*, **1998**, *12*, p. 3.
- [15] Nocera D.G., The artificial leaf, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, p. 767.
- [16] Renoult J.P., Valeur B., Les couleurs de la vie : mécanismes de production, fonctions et diversité, *L'Act. Chim.*, **2015**, *397-398*, p. 12.
- [17] Cornet J.-F., Aukauloo A., Gloaguen F., Leibl W., Ingénierie de la photosynthèse artificielle : verrous et perspectives, *L'Act. Chim.*, **2015**, *397-398*, p. 69.



N. Kaeffer



N. Queyriaux



M. Chavarot-Kerlidou



V. Artero

Nicolas Kaeffer et **Nicolas Queyriaux** sont docteurs, **Murielle Chavarot-Kerlidou**, chargée de recherche, et **Vincent Artero** (*auteur correspondant*), chercheur, au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux*.

Marc Fontecave est professeur au Collège de France, directeur du Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques** et membre du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux*.



M. Fontecave

* Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, UMR 5249 Université Grenoble Alpes/CNRS/CEA, CEA-Grenoble iRTSV/LCBM, Bât. K', 17 avenue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9.

Courriels : nicolas.kaeffer@cea.fr ; nicolas.queyriaux@cea.fr ; murielle.chavarot-kerlidou@cea.fr ; marc.fontecave@cea.fr ; vincent.artero@cea.fr

** Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques, UMR 8229 Collège de France/CNRS/Université P. et M. Curie, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris Cedex 05.

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !