

Photosynthèse artificielle : du CO₂ aux carburants solaires

Marc Fontecave est professeur au Collège de France¹, où il est titulaire de la chaire des processus biologiques et président de la Fondation du Collège de France. Il est membre de l'Académie des Sciences.

↑ La consommation actuelle d'énergie et les tendances du futur

Aujourd'hui, malgré le développement des énergies renouvelables, la planète dépend toujours à 80 % des énergies fossiles comme source d'énergie. Les émissions de CO₂ qui

en découlent sont tenues comme responsables de l'augmentation de la température terrestre, et il est déterminant de ne pas dépasser un excès de température au-dessus de la valeur préindustrielle, de l'ordre de 1,5 et 2 °C.

Malgré toutes les injonctions reçues par tous et par les gouvernements au cours des sommets internationaux,

1. www.college-de-france.fr

Figure 1

A) Proportion de l'utilisation des différentes sources d'énergie ; B) courbe superposée de l'évolution de la température de la planète et des émissions de dioxyde de carbone au cours du temps.

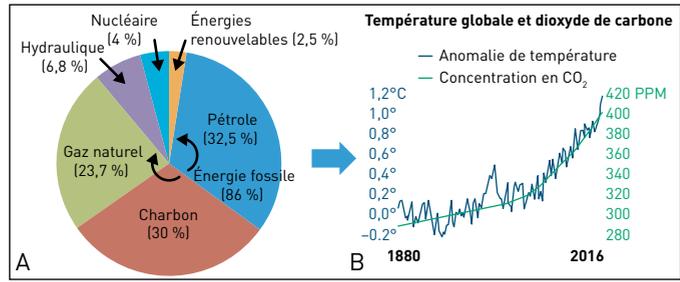


Figure 2

Prédiction de l'augmentation de la population et de la consommation d'énergie mondiales entre 2019 et 2050.

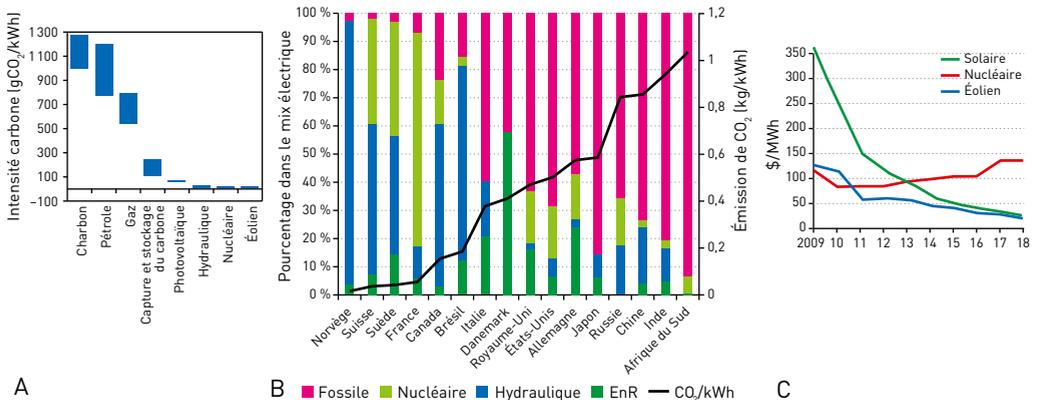


la tendance à l'augmentation des émissions de CO₂ continue (Figure 1). La Chine, les États-Unis et l'Inde continuent à être les plus gros contributeurs. L'Europe contribue pour 9 %, et quelques efforts ont fait qu'en 2018 sa contribution a diminué. La réalité est que dans l'avenir il y aura une croissance à la fois de la population et de la consommation d'énergie (Figure 2). Les perspectives pour 2050 sont que la population augmentera pour atteindre 9,8 milliards d'habitants, qui consommeront toujours plus

d'énergie : aujourd'hui, ce sont à peu près 17 térawatts (TW) de puissance, et ce seront une trentaine de TW qui seront consommés en 2050. L'objectif est donc de développer les énergies renouvelables car, comme le montre la Figure 3A, contrairement au charbon, au gaz et au pétrole, l'intensité carbone, mesurée en grammes de CO₂ produits par kilowattheure, est nettement faible pour l'énergie solaire et l'énergie éolienne. Il en est de même pour l'hydroélectricité et le nucléaire, qui sont des

Figure 3

A) Émissions de CO₂ des différentes sources d'énergie ; B) pourcentages des différents types d'énergie dans la production d'électricité et émissions de CO₂ dans seize pays développés ou émergents ; C) évolution du coût des différents types d'énergie.



caractéristiques françaises. En France, l'électricité est déjà décarbonée à 93 % (énergie nucléaire : 73 % ; hydroélectricité : 13 % ; énergies fossiles : 5 % ; énergies renouvelables : 7 %). À l'heure où l'on ferme en France des réacteurs nucléaires, il est bon de rappeler que la bonne position de la France en termes de production de gaz à effet de serre est due à une contribution majeure de l'énergie nucléaire dans le mix énergétique pour l'électricité. Cela est démontré par le diagramme de la **Figure 3B**, qui montre qu'il y a une parfaite corrélation entre les émissions en gaz à effet de serre et l'utilisation des différentes énergies. Les pays « champions » en termes de faibles émissions – Norvège, Suisse, Suède, France par exemple – sont les pays qui utilisent à la fois l'hydroélectricité et le nucléaire. À l'inverse, les pays qui produisent le plus de gaz à effet de serre sont ceux qui ont une contribution de sources fossiles importante pour l'électricité.

2 Les défis technologiques des énergies renouvelables

La **Figure 3C** montre la formidable diminution du prix de l'électricité éolienne et photovoltaïque, alors qu'on observe,

notamment à travers les EPR², comme celui de Flamanville³, une augmentation du coût de l'électricité nucléaire, parce que les contraintes sont de plus en plus fortes sur les questions de sécurité, de gestion des déchets, de gestion du combustible, etc. Cette diminution incite à développer plus rapidement le photovoltaïque et l'éolien.

Le problème des énergies renouvelables est qu'elles ne sont pas facilement utilisables, au contraire des énergies fossiles : le soleil nous chauffe mais ne fait pas avancer nos voitures ni tourner nos usines !

La première chose est de transformer l'énergie solaire ou éolienne en électricité (**Figure 4**). Cette première étape consiste, pour les chimistes, à mettre au point des matériaux et des systèmes, pour les panneaux photovoltaïques et les éoliennes, qui ne coûtent pas cher, qui soient stables, pour couvrir les plus larges surfaces possibles

2. EPR, « *European Pressurized Reactor* » (réacteur pressurisé Européen) : réacteur nucléaire à eau pressurisée.

3. L'EPR de Flamanville est un réacteur nucléaire européen à eau pressurisée. Le projet lancé en 2004 devait s'achever en 2012 mais la construction de la centrale n'est à ce jour toujours pas terminée du fait d'incidents à répétition.

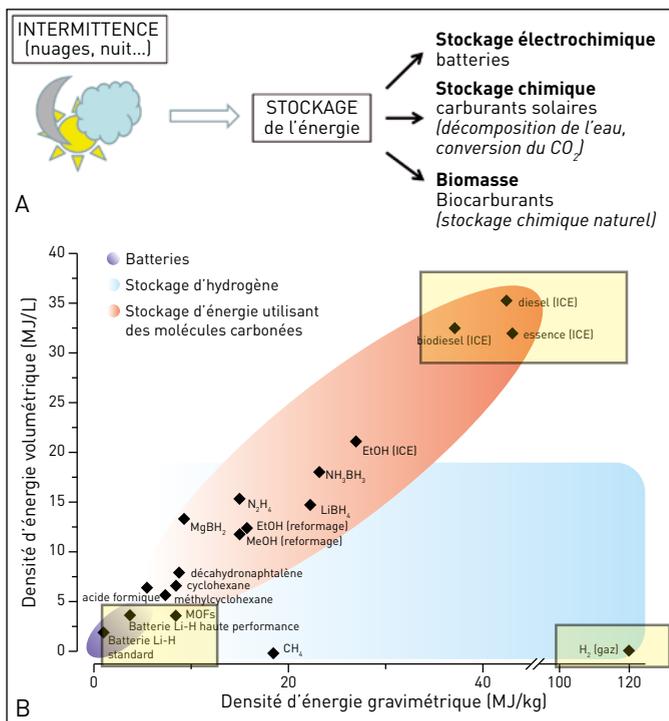


Figure 4

Le solaire et l'éolien sont deux sources d'énergie renouvelable. Les matériaux et systèmes doivent être stables et peu coûteux pour couvrir de grandes surfaces nécessaires à la capture et la conversion de l'énergie solaire et du vent.

Figure 5

Le stockage chimique de l'énergie :
 A) différentes techniques de stockage de l'énergie ;
 B) densités d'énergie de molécules et systèmes utilisables pour le stockage de l'énergie.



puisque nous avons besoin, au total, de puissances de l'ordre du térawatt, et c'est un défi considérable.

L'autre problème, souvent oublié, est lié à l'intermittence et au stockage : il ne s'agit pas simplement de produire de l'électricité avec le vent et le soleil mais de pouvoir la stocker dans les phases de production supérieure aux usages pour la réutiliser dans un second temps, lorsque la production est insuffisante : quand il fait nuit, qu'il y a des nuages, qu'il n'y a pas de vent, etc. Le développement des technologies de stockage des énergies renouvelables est donc un enjeu majeur (Figure 5).

Ce stockage peut être électrochimique : c'est le domaine des batteries. Le stockage

peut être naturel *via* la photosynthèse et la biomasse. Il peut être chimique, et c'est sur ce dernier domaine que nous nous focaliserons. Le diagramme de la Figure 5B permet d'évaluer l'intérêt des molécules pour le stockage chimique : il compare, pour une série de molécules, la densité d'énergie volumétrique (en mégajoules par volume) en fonction de la densité d'énergie gravimétrique (en mégajoules par kilogramme) : plus il y a d'énergie dans un petit volume et dans une petite masse, plus le stockage chimique est intéressant. C'est le cas des hydrocarbures, sur la diagonale, en haut à droite, c'est pourquoi il est si difficile de s'en passer. À l'inverse, les batteries sont en bas à gauche, ce qui explique les difficultés du stockage électrochimique.

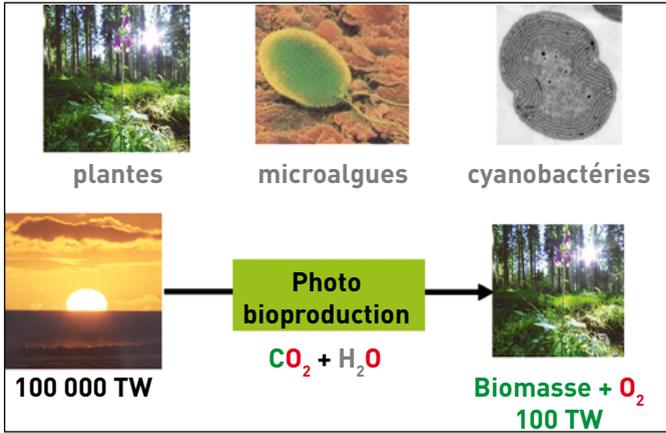


Figure 6

La photosynthèse et le stockage de l'énergie dans la nature : l'énergie solaire est stockée sous forme de biomasse, par réaction du CO₂ avec H₂O. Rendements : plantes : < 1 % ; micro-organismes photosynthétiques : 4 % ; maximum (théorie) : 10 %.

L'hydrogène est intéressant du point de vue de sa densité gravimétrique. Malheureusement c'est un gaz, et c'est pour cela qu'il est tout en bas à droite C'est la molécule qui a la plus grande densité d'énergie gravimétrique, mais pour l'utiliser, il faudra évidemment le concentrer.

3 La photosynthèse naturelle

3.1. Le stockage de l'énergie dans la nature

Quand on se pose la question de transformer l'énergie solaire en molécules riches en énergie, on pense à la photosynthèse naturelle et à la formidable capacité de toute une série d'organismes vivants sur la planète (les plantes, les micro-algues, les cyanobactéries) de capter les photons⁴ du soleil et d'utiliser cette énergie solaire (environ 100 000 TW de puissance) pour faire réagir le CO₂ avec l'eau

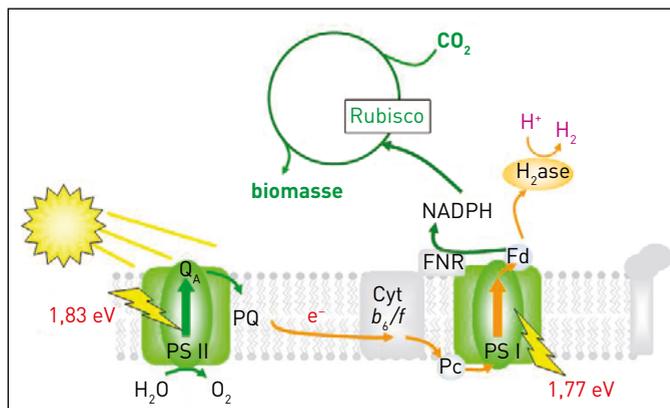
et produire la quantité énorme de molécules qui constituent la biomasse. L'équivalent d'une centaine de térawatts de puissance est stocké sous la forme de biomasse. Le problème pourrait donc sembler résolu puisque la biomasse pourrait ainsi fournir largement les quelques dizaines de térawatts dont nous avons besoin.

En réalité, cela est plus compliqué, non seulement parce qu'on ne peut pas utiliser toute cette biomasse pour faire des carburants, mais aussi parce qu'il est important de noter que, en dépit de la très grande beauté que les chimistes et les biochimistes essaient de voir dans le mécanisme de cette photosynthèse naturelle, c'est un mécanisme qui est très peu efficace (moins de 1 % de rendement moyen) ; en l'occurrence, c'est un exemple où la nature n'est pas très performante. Les meilleures micro-algues qui sont connues aujourd'hui ont des rendements en énergie stockée dans les molécules de la biomasse par rapport à l'énergie solaire capturée de l'ordre de 4 % (Figure 6).

4. Photon : particule élémentaire associée à l'énergie des rayonnements électromagnétiques.

Figure 7

Mécanisme simplifié de la photosynthèse : de l'absorption des photons de la lumière à la production de biomasse.



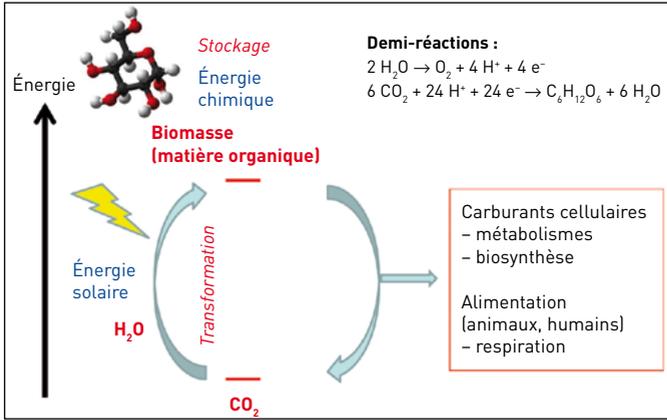
De toute façon, le système photosynthétique est construit pour ne pas pouvoir dépasser 10 % de rendement, essentiellement parce que le système vivant ne capte pas l'ensemble du spectre solaire. D'ailleurs, si la nature le faisait, elle se consumerait pour l'essentiel, donc les pigments, les photosensibilisateurs qui collectent ces photons, en captent seulement une partie.

La **Figure 7** présente le mécanisme simplifié de la photosynthèse. Les membranes des cellules des micro-organismes contiennent des photosystèmes riches en molécules de photosensibilisateurs qui captent des photons. Ces photons éjectent un électron et créent un trou dans le niveau énergétique de base de la molécule photosensible. Plusieurs trous permettent d'oxyder l'eau en dioxygène, tandis que les électrons éjectés circulent à travers une longue chaîne de transfert d'électrons. Malheureusement, dans ce circuit de transfert, les électrons perdent de l'énergie, donc il faut les réénergiser avec un deuxième photon qui excite à nouveau l'électron, lequel finit par réduire le CO₂ en biomasse.

La seconde raison qui explique pourquoi le rendement énergétique de la photosynthèse est mauvais est donc aussi cette perte d'énergie des électrons dans le circuit réactionnel qui nécessite l'utilisation de deux photons porteurs d'une énergie de 1,83 eV⁵ et de 1,77 eV respectivement (**Figure 7**) pour réaliser une réaction globale, qui est l'équivalent d'un stockage de 1,23 eV. Donc 30 % d'énergie est perdu dans le mécanisme global.

La **Figure 8** permet de mieux comprendre l'évolution énergétique du système. La molécule de CO₂ de départ est très stable. Elle réagit avec de l'eau, moyennant l'apport de photons, donc d'énergie solaire, et le CO₂ se transforme en diverses molécules qui sont à un niveau d'énergie plus élevé. Cette différence d'énergie est l'énergie solaire, qui a été intégrée dans les liaisons C-C, C-O, C-H créées dans ces molécules, et c'est pourquoi on parle de stockage chimique. Sur l'exemple de la **Figure 8**, le CO₂ a été transformé en une molécule

5. L'électronvolt (eV) est une unité d'énergie correspondant à l'énergie acquise par un électron soumis à un potentiel électrique de 1 V.


Figure 8

Photosynthèse et utilisation de la biomasse : un cycle énergétique vertueux.

de glucose. Évidemment, cela n'a d'intérêt que si la molécule produite par la photosynthèse, c'est-à-dire qui contient à la fois le carbone du CO₂ et l'énergie solaire, peut redonner son énergie, et redonner aussi le CO₂ et l'eau dont elle est issue. Cela se passe ainsi dans les organismes vivants où ces molécules sont élaborées à partir du CO₂ pour ensuite être utilisées pour alimenter en énergie tous les métabolismes⁶ nécessaires, les biosynthèses, etc. Pour nous qui consommons ces plantes, c'est évidemment de l'énergie qu'elles nous apportent dans notre alimentation, à travers le processus de la respiration.

La photosynthèse naturelle est donc un cycle vertueux où le CO₂ est une source de carbone pour le vivant qui permet de stocker l'énergie solaire et de redonner ensuite cette énergie pour alimenter le vivant (**Figure 9**).

Cette molécule de CO₂, qui est accusée de tous les maux, est

6. Métabolisme : correspond à l'ensemble des processus chimiques, réactions ou transformations, par lesquels les substances chimiques sont transformées dans un organisme.

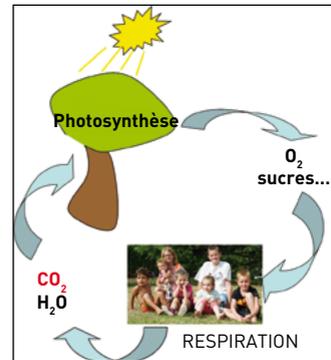
donc en fait au cœur de la vie qui existe sur cette planète. C'est un acteur majeur de ce cycle merveilleux qui lie la nature à l'homme.

3.2. La source du carbone dans l'avenir

L'autre question, que l'on se pose assez rarement, est de savoir quelle sera la source de carbone quand nous serons débarrassés des énergies fossiles au profit du soleil et du vent.

On oublie que nos sociétés sont éminemment carbonées et qu'elles le demeureront demain, même avec le solaire et l'éolien.

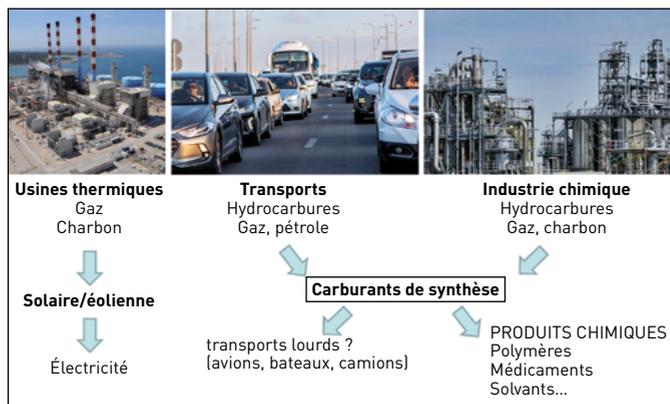
Dire qu'il faut décarboner la planète est absurde, ce n'est pas la planète qu'il faut décarboner, c'est l'énergie. La planète, elle, n'est pour l'essentiel que carbonée : la biomasse est du carbone, nous-mêmes nous sommes du carbone et nos vêtements sont du carbone, etc. Donc le monde est, et restera, carboné, comme on le voit sur la **Figure 10**. L'utilisation du carbone est très importante : pour l'énergie actuellement, pour l'électricité, pour le transport,


Figure 9

Le dioxyde de carbone contribue au cycle de la vie.

Figure 10

Quelle sera demain la source du carbone ?



pour les bâtiments, et pour toute l'industrie chimique, ce qui représente des centaines de milliers de produits chimiques de l'industrie et de notre environnement, des polymères, des médicaments, des solvants, etc. Quand on utilisera l'énergie solaire et éolienne pour faire de l'électricité, se posera la question des précurseurs carbonés toujours nécessaires, le jour où il n'y aura plus d'hydrocarbures, de gaz et de charbon. De même, si on peut développer les véhicules électriques, il sera encore longtemps difficile, malgré le programme Solar Impulse⁷, d'alimenter les gros transports aériens avec des panneaux photovoltaïques : il faudra des carburants liquides.

Le CO₂ pourrait-il devenir une source de carbone pour de nouveaux produits, pour de nouvelles industries, pour de nouvelles réactions, etc. (Figure 11) ? La biomasse certainement jouera un rôle très important lorsqu'on diminuera notre consommation des énergies fossiles.

3.3. Le CO₂ : une source de carbone pour demain ?

Le cycle de la photosynthèse naturelle (Figure 12) est perturbé par le fait que nous brûlons les hydrocarbures depuis plus d'un siècle. Cependant, nous pourrions utiliser le CO₂ de façon utile en le captant et en développant de nouvelles réactions pour le valoriser, y compris en le transformant en hydrocarbures ou en molécules d'intérêt carbonées et riches en énergie ; en refermant ce cycle, nous diminuerions la teneur en CO₂ et apporterions en même temps une réponse à un monde qui a besoin d'énergie et de carbone : on parle alors de photosynthèse artificielle.

3.4. La production de biocarburants

Comme la biomasse est riche en molécules très énergétiques, s'est posée la question d'utiliser cette biomasse comme source de biocarburants⁸ (Figure 13).

7. Solar Impulse : avion qui ne vole qu'avec l'énergie solaire, sans utilisation de carburants.

8. Biocarburant : carburant obtenu à partir de matières premières naturelles (végétales, animales) ou de déchets.

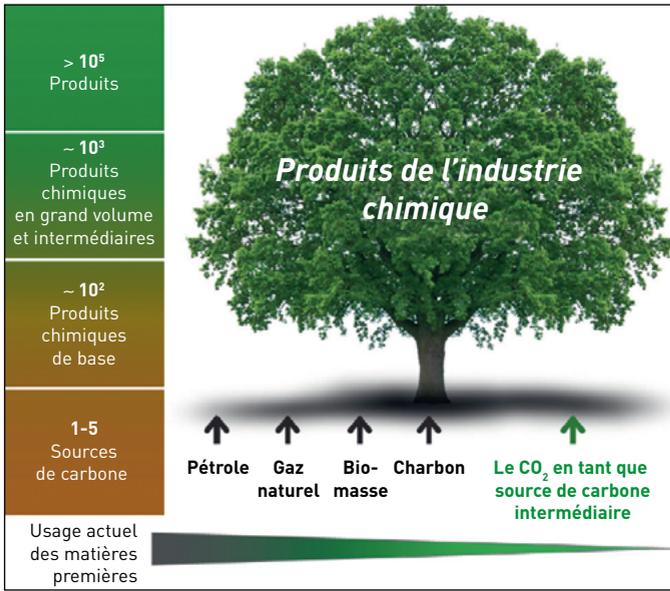


Figure 11

Les différentes sources potentielles de carbone.

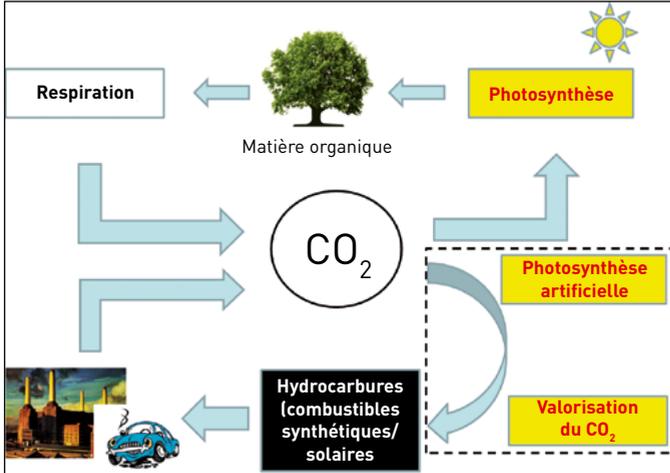


Figure 12

La valorisation du CO₂ : fermer le cycle par la photosynthèse artificielle.



Figure 13

L'utilisation de la biomasse pour produire des biocarburants.

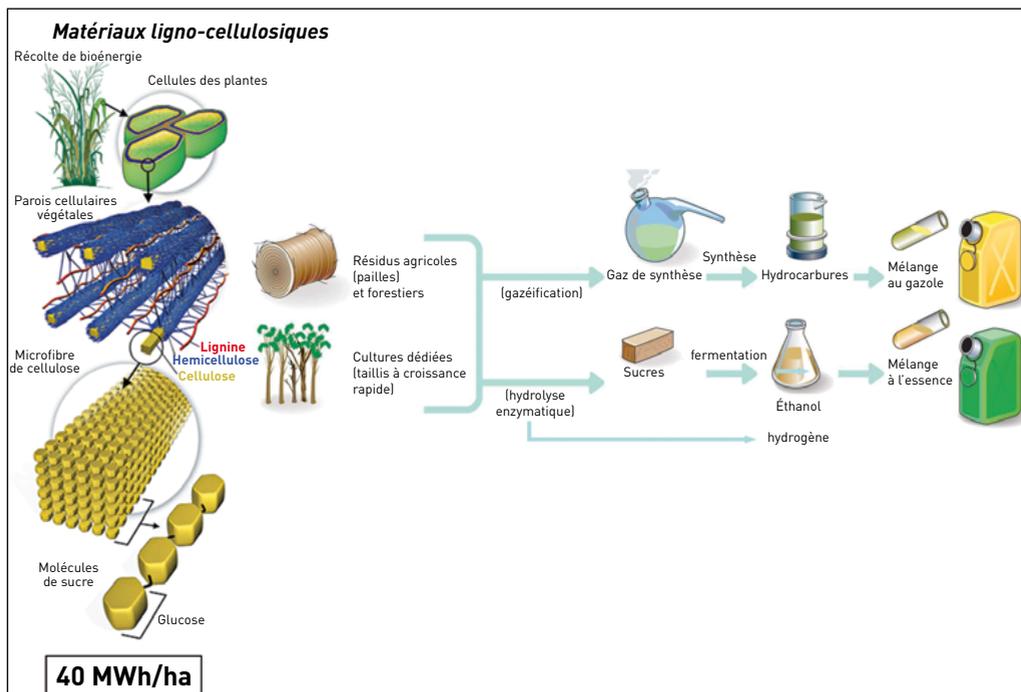


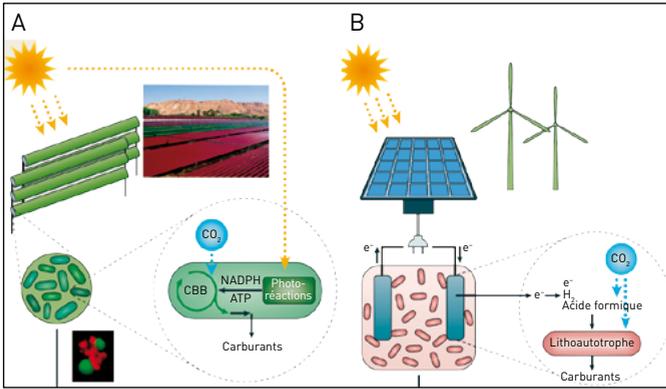
Figure 14

Schéma de la production des biocarburants de seconde génération.

Nous ne parlerons que des biocarburants de la seconde génération (**Figure 14**). La première génération de biocarburants existe encore actuellement mais elle a trop de défauts pour être envisagée à très grande échelle. Les biocarburants de seconde génération utilisent des résidus forestiers ou agricoles, ou des cultures de plantes dédiées. Ces plantes ont dans leurs parois cellulaires des molécules telles que la cellulose, qui sont des polymères constitués d'éléments du même type que le glucose, et la lignine, réellement fantastiques du point de vue de leurs contenus énergétiques. L'objectif est donc de traiter ces plantes pour produire des hydrocarbures, de l'éthanol, de l'hydrogène, qu'on pourra mélanger avec du gazoil, de l'essence, etc.

De nombreuses recherches sont conduites dans ce domaine. Le problème est en réalité compliqué parce que ces parois cellulaires sont extrêmement résistantes aux traitements ; il faut utiliser des outils chimiques, biochimiques, microbiologiques pour déconstruire ces parois en vue d'en sortir les sucres, puis les valoriser.

La production des carburants de la troisième génération (**Figure 15**) est basée sur l'utilisation d'organismes photosynthétiques – des micro-algues et des cyanobactéries –, qui ont la capacité de capter de l'énergie solaire pour transformer le CO_2 en molécules riches en énergie. Le rendement de ces micro-algues est bien meilleur que celui des plantes. L'intérêt pour ce type de production n'a pas toujours été constant mais, actuellement, on revoit un


Figure 15

Deux méthodes de fabrication de biocarburants de troisième génération : A) les micro-organismes photosynthétiques (micro-algues, cyanobactéries) peuvent exploiter l'énergie solaire pour réduire le CO₂ et le convertir en carburant liquide (rendement supérieur à celui des plantes) ; B) les lithoautotrophes peuvent fixer le CO₂ pour produire des carburants en utilisant le pouvoir des électrons générés électrochimiquement ou des réducteurs tels que le dihydrogène et l'acide formique.

engouement pour les fermes de micro-algues pour la production de biocarburants.

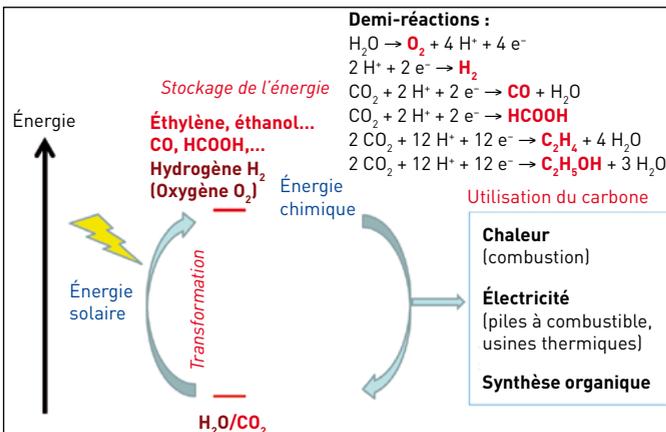
Il existe aussi des micro-organismes, appelés lithoautotrophes, qui peuvent fixer le CO₂ et qui, moyennant qu'ils soient alimentés en énergie par de l'hydrogène ou de l'acide formique (qui serait produit par l'électrolyse de l'eau), pourraient aussi produire des molécules riches en énergie.

4 La photosynthèse artificielle

L'objectif de la photosynthèse artificielle est de faire exactement la même chose que la nature ; comme on le voit

sur la **Figure 16**, le schéma énergétique est le même que celui de la photosynthèse naturelle (voir la **Figure 8**). Il n'est toutefois pas encore possible de produire une molécule comme le glucose par réduction du CO₂, mais on sait en revanche fabriquer des molécules comme le monoxyde de carbone, l'acide formique, l'éthylène et l'éthanol.

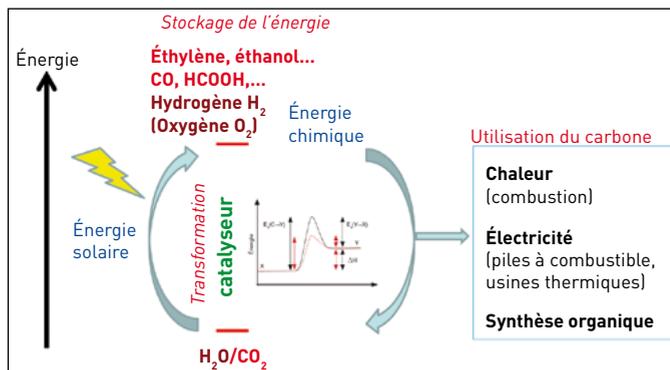
Pour réaliser cette transformation, il faut de l'énergie solaire et des électrons qui viennent de l'eau, et c'est pour cela qu'il y a aussi formation de dioxygène à côté de toutes ces molécules, qui sont les produits de la réduction de CO₂ : CO, acide formique, éthylène ou éthanol.


Figure 16

La photosynthèse artificielle et le cycle énergétique : les différentes réactions d'oxydo-réduction intervenant lors du processus.

Figure 17

Le recours à un catalyseur est nécessaire pour effectuer la réduction du dioxyde de carbone. Il permet un transfert multi-électronique et multi-protonique, ainsi qu'une sélectivité des réactions.



Ce sont des molécules qui sont riches, à nouveau, de l'énergie solaire qui a été introduite au cours du processus dans la formation des liaisons chimiques nouvelles : des liaisons C-C dans l'éthylène et l'éthanol.

Ces molécules peuvent ensuite être utilisées comme combustibles pour produire de la chaleur, soit dans des piles à combustible soit dans les centrales thermiques, soit pour de la synthèse organique.

Il faut noter la complexité de ces réactions d'oxydo-réduction, dont certaines, comme celle de la formation

de l'éthylène ou de l'éthanol, impliquent la combinaison de deux molécules de CO_2 pour les faire réagir avec douze protons et douze électrons, ce qui représente un défi considérable. C'est ce qui explique que les cinétiques de ces réactions soient extrêmement lentes et que l'enjeu majeur soit de trouver des catalyseurs pour les accélérer.

Il n'y aura pas de développement de ces procédés sans la mise au point de puissants catalyseurs sélectifs et stables et, pour des raisons de coût, de préférence à base de métaux non nobles et abondants, qui soient capables de catalyser des transferts multi-électroniques, et des transferts multi-protoniques (Figure 17).

L'éthylène et l'éthanol sont des produits de réaction intéressants car ils sont bien placés dans le diagramme des molécules riches en énergie massique et volumique.

Par ailleurs, il faut rappeler que l'éthylène, avec une production de 200 millions de tonnes par an, est aujourd'hui le composé de l'industrie chimique le plus produit à l'échelle de la planète (Encart : « La production d'éthylène »).

LA PRODUCTION D'ÉTHYLÈNE

- 200 millions de tonnes en 2018 ;
- conversion en polyéthylène (chlorure de polyvinyle, polystyrène).

Actuellement par vapocraquage¹ de naphta² ou d'hydrocarbures saturés (750 °C-950 °C) :

- apports énormes d'énergie (8 % de la consommation totale d'énergie primaire dans l'industrie chimique) ;
- production de 2 tonnes de CO_2 par tonne d'éthylène.

1. Le vapocraquage est un procédé consistant à transformer des composés du pétrole en alcènes, plus facilement réutilisés.
2. Le naphta est un liquide obtenu suite à la distillation du pétrole, c'est-à-dire la séparation des différentes substances présentes dans le pétrole.

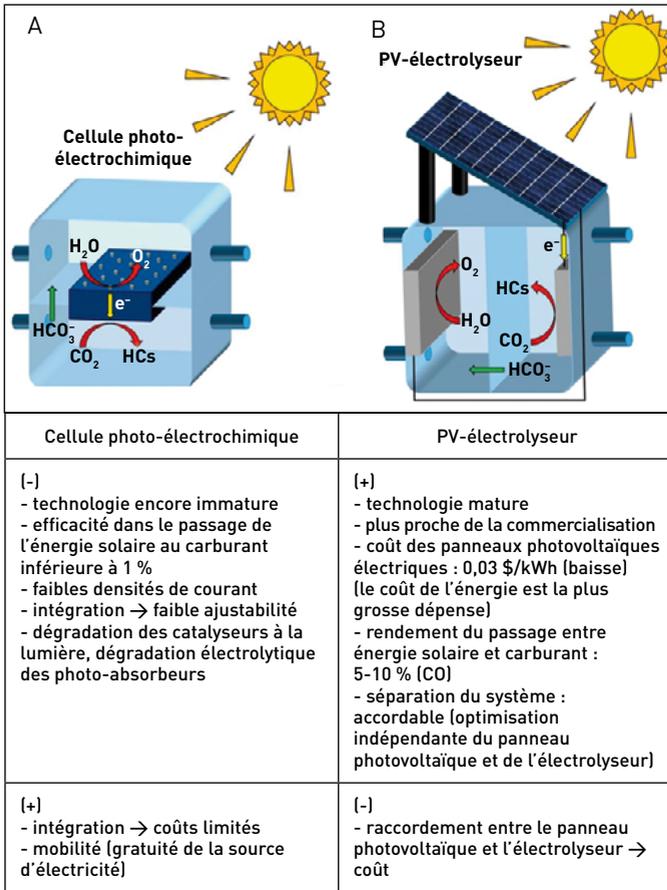


Figure 18

Les deux technologies de photosynthèse artificielle étudiées avec leurs avantages et inconvénients.

Mais il est produit dans des conditions qui consomment énormément d'énergie et produisent beaucoup de gaz à effet de serre, donc, produire de l'éthylène à partir du soleil et du CO₂ serait effectivement intéressant.

4.1. Les technologies de la photosynthèse artificielle

En pratique, il existe actuellement deux dispositifs de photosynthèse artificielle (Figure 18). Au Collège de France, nous avons fait le choix de travailler sur la technologie PV-électrolyseur, qui consiste

à coupler la transformation de l'énergie solaire en électricité (PhotoVoltaïque), et de l'électricité en stockage chimique par électrolyse.

L'un des avantages de cette technologie est de pouvoir séparer les deux éléments, le panneau photovoltaïque et l'électrolyseur, ce qui permet de travailler séparément au développement de chacun d'eux. Néanmoins, coupler un PV avec un électrolyseur n'est pas simple.

À l'inverse, l'autre technologie de photosynthèse artificielle intègre tout dans ce qu'on appelle une cellule

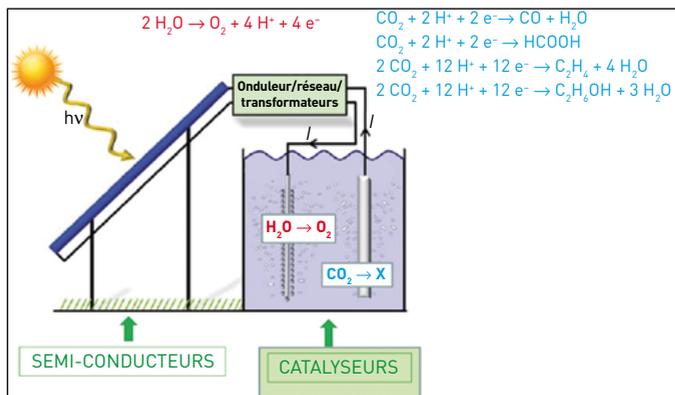


Figure 19

Schéma de la photosynthèse artificielle couplant un panneau photovoltaïque et un électrolyseur séparés.

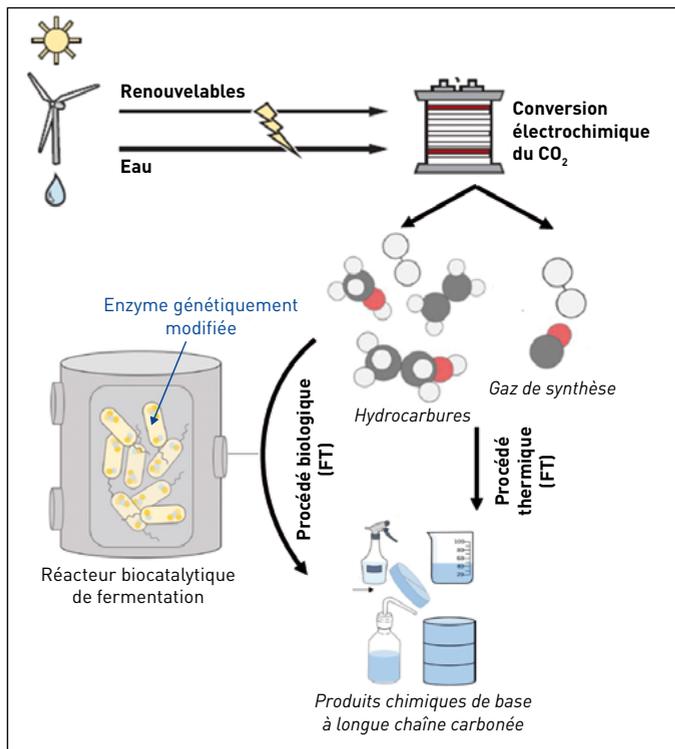


Figure 20

Utilisation de la photosynthèse artificielle pour obtenir des molécules à longues chaînes carbonées.

photo-électrochimique, PEC (« photo-electrochemical cell »). Dans une cellule photo-électrochimique, la partie capture du soleil et la catalyse sont intégrées dans la même électrode, c'est-à-dire que les semi-conducteurs et les catalyseurs sont sur la même électrode : il y a donc des photo-anodes et des photocathodes. Cela peut avoir un intérêt du point de vue du coût général, mais cette technologie est encore actuellement moins mature.

Le dispositif PV-électrolyseur utilisé au Collège de France est schématisé sur la Figure 19. À l'anode de l'électrolyseur a lieu l'oxydation de l'eau, et à la cathode la réduction du CO_2 en CO, acide formique, éthylène et éthanol. Nous essayons de développer des catalyseurs pour accélérer ces réactions de réduction et les rendre plus sélectives.

Le choix du métal pour catalyser la réduction de CO_2 est un problème difficile. On voit sur la Figure 21 que seul le cuivre est capable de réaliser le couplage des liaisons C-C pouvant conduire à l'éthylène ou à l'éthanol. Les éléments en rouge catalysent la réduction de CO_2 en hydrogène, ceux en orange catalysent la réduction en oxyde de carbone et ceux en jaune la réduction en acide formique.

Seul le cuivre catalyse la réduction cathodique du CO_2 en hydrocarbures avec formation de liaisons C-C, et il la réalise au prix de surtensions très élevées, qui vont coûter en énergie. La première étape de la réduction du CO_2 est la formation de monoxyde de carbone, qui s'adsorbe sur la surface du catalyseur (Figure 22).

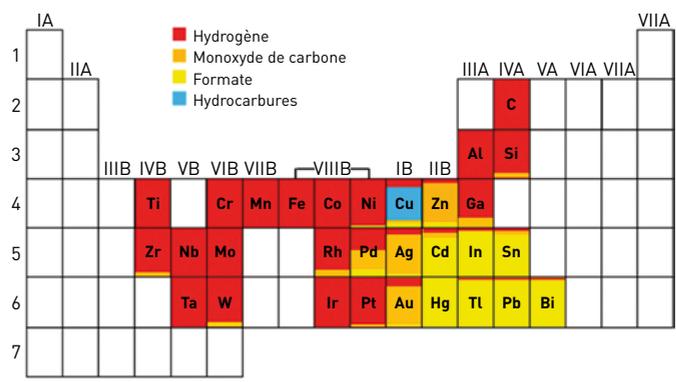


Figure 21

Éléments de la classification périodique utilisables pour catalyser la réduction du CO₂ en hydrogène, monoxyde de carbone, acide formique ou hydrocarbures.

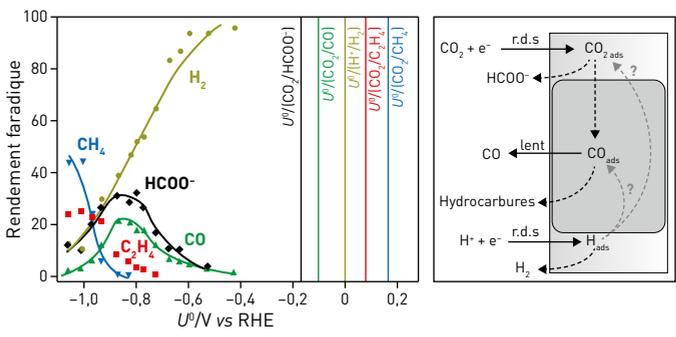


Figure 22

Évolution du rendement faradique de la réduction du CO₂ en fonction de la tension appliquée dans l'électrolyseur pour différents produits, et mécanisme de la réaction impliquant CO* (ou CO adsorbé à la surface), comme un intermédiaire clé de la réaction. U représente la valeur du potentiel standard du couple redox considéré.

Trois situations sont alors possibles :

- soit ce CO reste fixé sur la surface et le métal ne fait que de la réduction des protons en hydrogène. C'est le cas du platine, du fer, etc. (en rouge sur la Figure 21) ;
- soit les métaux réalisent très bien la première étape mais fixent ensuite mal le CO, qui est relargué ; c'est par exemple le cas de l'argent, de

l'or et du zinc, qui sont de bons catalyseurs pour la réduction du CO₂ en CO (en orange sur la Figure 21) ;

- dans le cas intermédiaire, le cuivre garde suffisamment, mais pas trop longtemps, le CO adsorbé sur la surface, ce qui permet de laisser arriver les électrons et les protons pour faire des réactions.

La Figure 23 est extraite d'une revue de 2017 et fait le point des

Rendement faradique : rapport entre la quantité de produit formé et la charge électrique utilisée lors d'une électrolyse.

Figure 23

Photosynthèse artificielle par couplage PV-électrolyseur : caractéristiques et performance des différents systèmes.

Source : ACS Sustainable Chem. Eng., 2017, 5 : 9191.

panneaux photovoltaïques	cathode	anode	électrolyte	produit	efficacité de conversion de l'énergie solaire en carburant (%)	densité de courant partielle (mA/cm ²)
Si	Cu ₂ O-derived Cu	IrO _x	0,2 M KHCO ₃	C ₂ H ₄	1,5	6,5
Si	In	IrO _x	1 M KHCO ₃	HCOOH	1,4-1,8	NR
Si + InGaN	In	Ni-O	3 M KHCO ₃	HCOOH	0,97	-0,4
SiGe	Polymère à base de Ru	IrO _x	0,1 M tampon phosphate [K ₂ HPO ₄ :KH ₂ PO ₄ = 1:1]	HCOOH	4,6	-0,1
GaAs/InGaP	Pd/C	Ni	2,8 M KHCO ₃ /BPM/1,0 M KOH	HCOOH	10	-8
Si	Au	CoO ₂	0,5 M KHCO ₃	CO	2	-1,5
Cu(In _x Ga _{1-x})[S ₂ Se _{1-y}]	Au	Co ₃ O ₄	0,5 M KHCO ₃	CO	4,23	NR
perovskite	Au	IrO ₂	0,5 M NaHCO ₃	CO	6,5	-1,4
Si	WSe ₂	Co-O/OH	50 % EMIM-BF ₄ dans l'eau (cathode)/ tampon phosphate de potassium (anode)	CO	4,6	NR

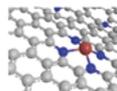
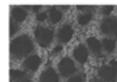
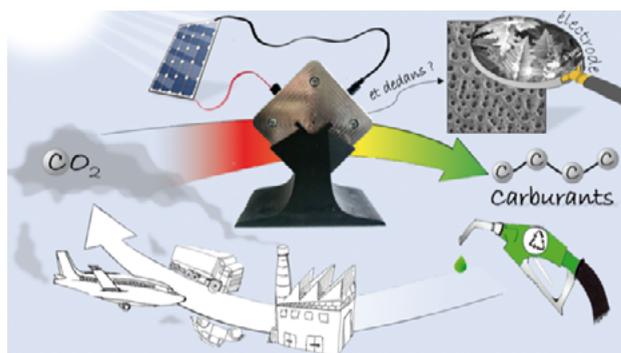


Figure 24

Développement de la photosynthèse artificielle au Collège de France, notamment pour la production d'éthylène (système à bas coût, à rendement élevé) et d'éthanol par réduction de CO_2 sur un matériau cathodique à base de carbone dopé cuivre-azote à site unique.

publications dans le domaine du couplage PV-électrolyseur pour la réduction catalytique du CO_2 . 90 % des travaux portent sur la production de CO et de l'acide formique, qui sont les transformations les plus faciles puisque le processus ne fait intervenir que deux protons et deux électrons.

Les catalyseurs utilisés sont en général des métaux nobles : oxyde d'iridium en particulier, de l'or, du ruthénium, de l'indium. Le seul système qui donne de l'éthylène, avec une efficacité énergétique de 1,5 %, comporte une cathode avec un catalyseur de cuivre couplé à une anode à base d'oxyde d'iridium.

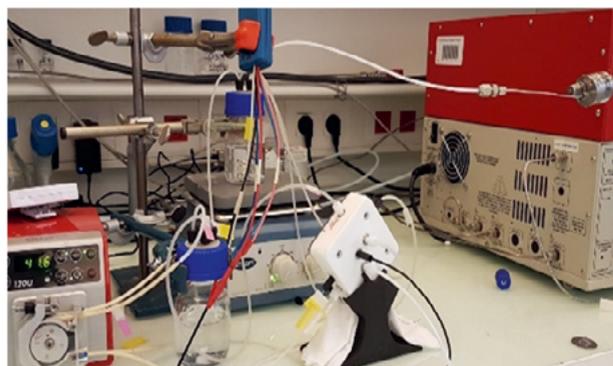
4.2. Réduction catalytique du CO_2 en éthylène par couplage PV-électrolyseur

Au Collège de France, nous étudions la photosynthèse artificielle avec l'objectif de produire à bas coût et avec de bons rendements des hydrocarbures (éthylène et/ou éthanol) (Figure 24). Nous développons de nouveaux catalyseurs à base de cuivre pour la cathode, mais aussi aujourd'hui sur l'anode pour remplacer par d'autres

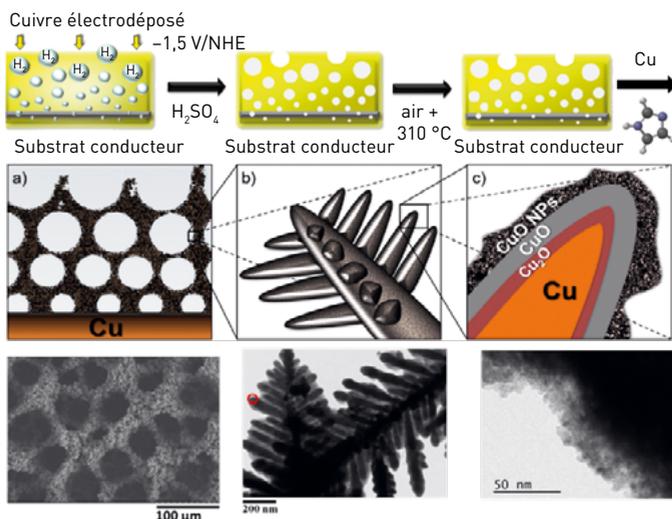
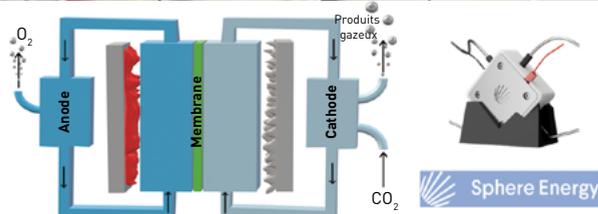
catalyseurs l'oxyde d'iridium ou l'oxyde de ruthénium très souvent utilisés. Des résultats intéressants ont récemment été obtenus avec des matériaux poreux dendritiques à base de cuivre, décrits succinctement ci-dessous.

Bien que ces recherches soient très fondamentales, nous souhaitons aller le plus loin possible dans le développement technologique du système. Parmi les nombreuses difficultés expérimentales à résoudre telles que la nature des électrolytes, la faible solubilité du CO_2 est un gros problème. Nous utilisons des cellules à flux pour répondre à ce problème. Les cellules sont alimentées par des flux d'électrolytes ou des flux de CO_2 (Figure 25), qui circulent aussi bien dans la partie anodique que dans la partie cathodique, et les produits de réaction sont analysés en ligne.

La performance du système dépend du matériau catalytique à base de cuivre de la cathode (Figure 26). Le matériau original sur lequel nous avons travaillé est un donc à base de cuivre avec une structure poreuse et dendritique. Il est amusant de remarquer que ces matériaux dendritiques


Figure 25

La photosynthèse artificielle au Collège de France : photo et schéma d'une cellule électrochimique en flux.


Figure 26

Description microscopique du matériau poreux dendritique à base de cuivre développé pour réaliser la réduction cathodique du CO₂ : les dendrites permettent une grande surface électrochimique active et la porosité un transfert de masse efficace.

dédiés à la photosynthèse artificielle ressemblent à des feuilles. Les dendrites permettent une haute densité surfacique de sites actifs et la porosité facilite le transport des réactifs. On voit sur **Figure 26** que les dendrites sont constituées d'une superposition de couches d'oxyde de cuivre sur un support de cuivre.

Ce matériau a l'intéressante propriété d'être un catalyseur relativement sélectif pour la réduction de CO₂ en éthylène. De façon inattendue, il s'est révélé être aussi un excellent catalyseur de l'oxydation de l'eau : il peut donc être utilisé à la fois pour l'anode et pour la cathode (**Figure 27**), ce qui est intéressant d'un point de vue économique et pratique.

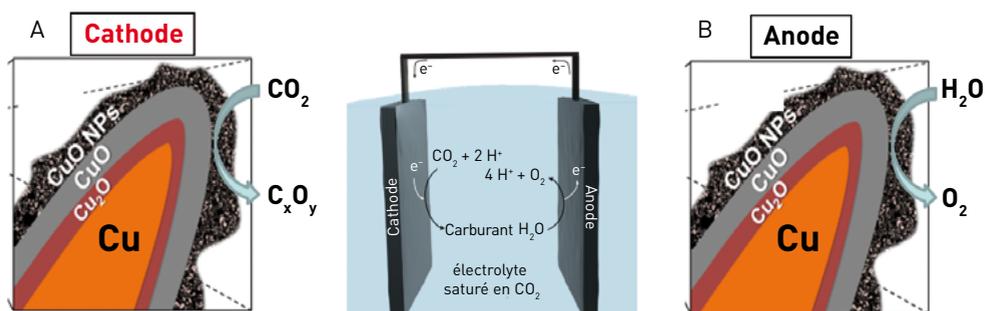


Figure 27

Un matériau poreux dendritique à base de cuivre : le même catalyseur pour l'anode et la cathode.
 A) Cathode : un catalyseur stable et sélectif pour la réduction du CO_2 en éthylène ; B) anode : un catalyseur stable et sélectif pour l'oxydation de l'eau.

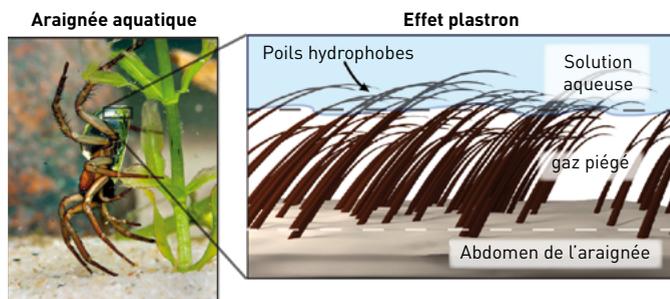
La nature utilise des mécanismes spéciaux pour garder un gaz piégé sur une surface immergée : c'est l'effet plastron. Cet effet est utilisé par les araignées aquatiques qui respirent de l'oxygène mais passent pourtant beaucoup de temps dans l'eau. Pour respirer, elles embarquent avec elles des bulles d'air grâce à des poils hydrophobes qui repoussent l'eau et retiennent les bulles d'air (Figure 28). Ce mécanisme a été une source d'inspiration pour améliorer l'efficacité de nos catalyseurs. Pour favoriser la réduction de CO_2 en éthylène, nous avons vu qu'il faut augmenter le temps de contact du CO_2 avec la surface du catalyseur, donc,

comme l'araignée aquatique, garder des bulles de CO_2 sur la surface.

C'est ce que nous avons réalisé dans un travail publié récemment dans la revue *Nature Materials* (Figure 29). Pour obtenir cet effet hydrophobe, nous avons greffé sur la surface des dendrites de cuivre des chaînes alkyle, qui jouent le rôle des poils hydrophobes de l'araignée aquatique : ces nouveaux catalyseurs augmentent la production de produits dicarbonés (avec notamment un rendement en éthylène proche de 60 %) et diminuent la quantité d'hydrogène.

Figure 28

L'hydrophobicité dans la nature : l'araignée aquatique possède des poils hydrophobes qui piègent les bulles d'air (effet plastron), ce qui lui permet de continuer à respirer sous l'eau.



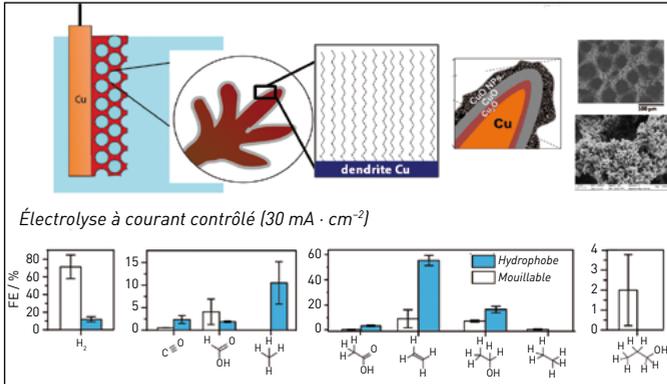


Figure 29

Vers une réduction plus sélective du CO₂ : le greffage de chaînes alkyle sur la surface des dendrites rend la surface hydrophobe : le catalyseur est moins efficace pour la réduction des protons et plus sélectif pour la réduction du CO₂ en hydrocarbures.

Source : *Nature Materials*, 2019, 18 : 1222-1227.

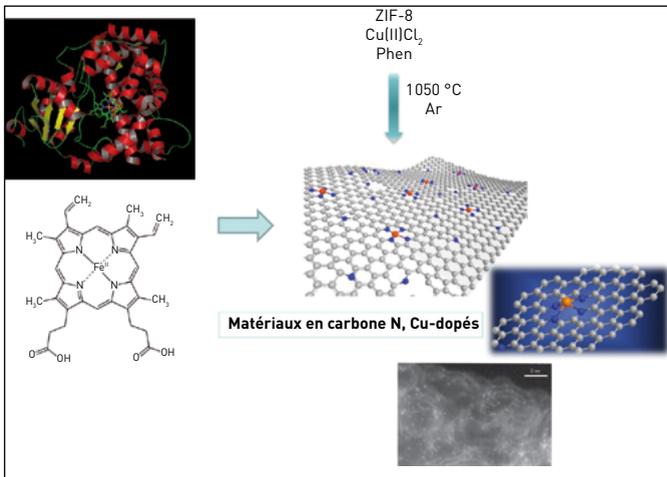


Figure 30

Catalyseurs bio-inspirés au cuivre pour la conversion de CO₂ en éthanol : les atomes de cuivre isolés fixés par des atomes d'azote sont dispersés au sein d'un matériau conducteur de type graphite.

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

4.3. Réduction catalytique du CO₂ en éthanol par couplage PV-électrolyseur

Dans le cadre de notre recherche de catalyseurs hétérogènes sélectifs pour la réduction du CO₂ en éthanol, nous avons développé un matériau bio-inspiré des cytochromes. Les cytochromes sont ces protéines qui participent à des transferts d'électrons grâce à la porphyrine de fer au cœur de la protéine (Figure 30). Nous avons mis au point sur ce modèle des matériaux carbonés dopés à l'azote

et au cuivre, l'objectif étant d'obtenir un matériau contenant des atomes de cuivre isolés fixés par des atomes d'azote au sein d'un matériau conducteur du type graphite, mimant le site actif des porphyrines (Figure 30).

Ce matériau utilisé à la cathode conduit à un rendement faradique voisin de 50 % pour l'éthanol, et l'éthanol est le seul produit de la phase liquide (Figure 31), la phase gazeuse étant constituée de CO et d'hydrogène. La réduction du CO dans les mêmes conditions conduit à 65 % d'éthanol.

Figure 31

Réduction cathodique du CO_2 et du CO sur des catalyseurs bio-inspirés au cuivre.

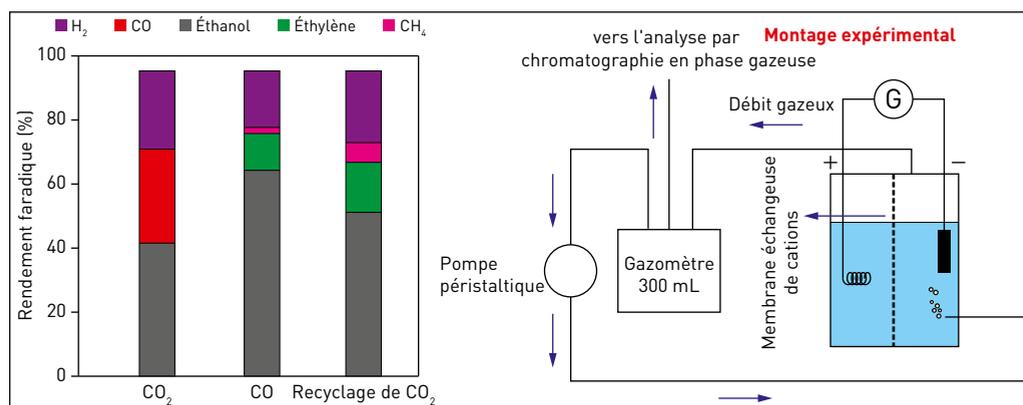
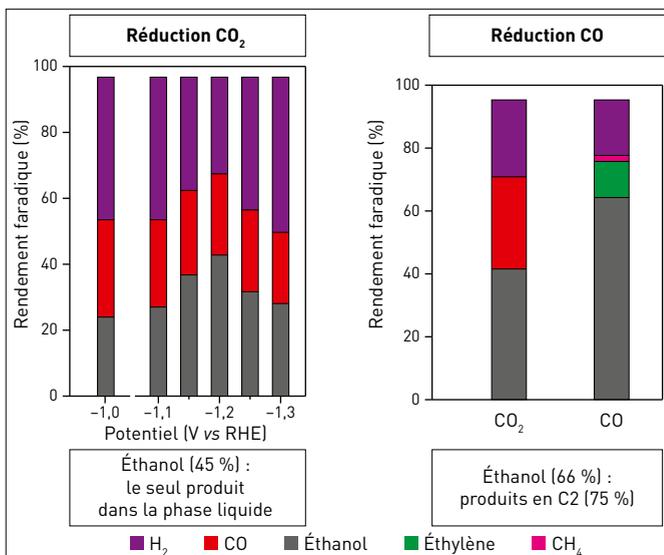


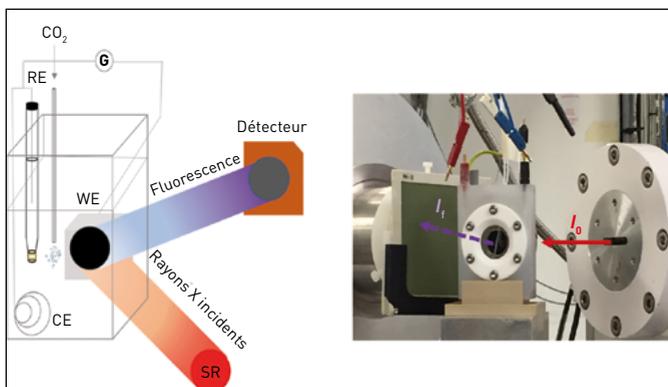
Figure 32

La réduction sélective du CO_2 en éthanol.

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

Figure 33

Schéma de fonctionnement et photographie du dispositif permettant un suivi de la réaction in situ par spectroscopie EXAFS et photographie du dispositif.



Pour augmenter le rendement en éthanol, nous avons recyclé la phase gazeuse qui contient du CO dans l'électrolyseur, ce qui conduit à un rendement de 55 % (Figure 32), donc à une réduction du CO₂ en éthanol efficace et sélective.

4.4. Caractérisation des sites catalytiques actifs

Les sites actifs de ces catalyseurs isolés sur des surfaces de matériau carboné peuvent être regardés comme des molécules de porphyrine de cuivre sur lesquelles on peut suivre la catalyse par des techniques dites *in situ* ; c'est ce nous avons réalisé au synchrotron Soleil (à la ligne de lumière Samba) (Figure 33). La cellule électrolytique est soumise à un rayonnement X, qui nous permet d'analyser par les spectroscopies d'absorption des rayons X (EXAFS⁹ ou XANES¹⁰) la structure de la surface du matériau catalytique en cours de fonctionnement.

Il était important de tenter de caractériser les sites actifs durant la réaction car il est admis qu'il est théoriquement impossible de réaliser le couplage CO-CO conduisant à l'éthanol sur un site monoatomique de cuivre. Le mécanisme généralement admis est que le CO se forme par la réduction du CO₂, et s'il s'adsorbe sur la surface sur deux atomes de cuivre adjacents, les CO sont activés et il se crée une liaison C-C. Le

9. Spectroscopie EXAFS (« *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* ») : technique d'analyse par spectrophotométrie d'absorption aux rayons X.
10. Spectroscopie XANES (« *X-ray Absorption Near Edge Structure* ») : technique d'analyse par spectrophotométrie d'absorption aux rayons X.

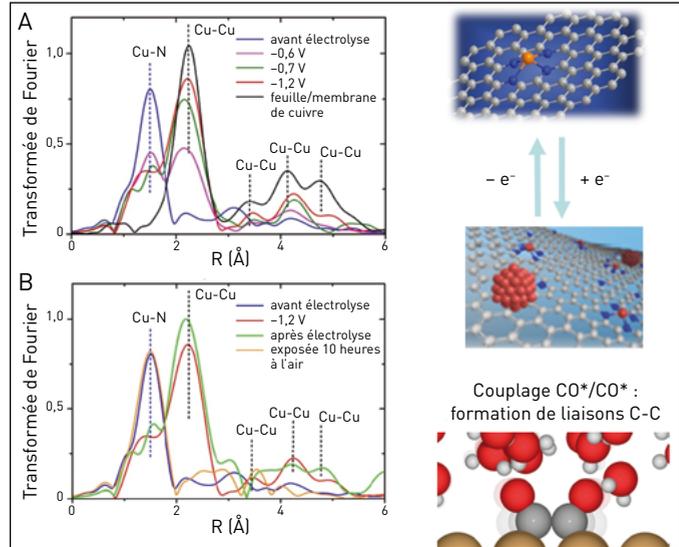


Figure 34

A) Suivi par spectroscopie EXAFS in situ de la réduction électrolytique du CO₂ en éthanol sur des catalyseurs carbonés dopés au Cu et à l'azote ; B) modélisation de la formation transitoire et réversible de clusters de cuivre permettant la formation de liaisons C-C.

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

suivi de la réaction par spectroscopie EXAFS (Figure 34) montre :

- au départ la signature d'une liaison Cu-N, uniquement, indiquant la présence des atomes de Cu isolés ;
- puis au cours de l'électrolyse, cette signature disparaît et apparaît un nouveau pic, signature de liaisons Cu-Cu, ce qui indique la formation de clusters, c'est-à-dire de petites nanoparticules de cuivre. Il y a donc eu migration des atomes de Cu ;
- quand l'électrolyse s'arrête et que le système est remis à l'air, le signal des liaisons Cu-Cu disparaît, et réapparaît celui des liaisons Cu-N des atomes de Cu isolés.

C'est donc probablement la formation transitoire de ces petits clusters de cuivre, les véritables espèces actives, qui permettent de réaliser ce couplage carbone-carbone. Mais comme le processus est réversible, on peut considérer que le catalyseur est doté d'une grande stabilité.

L'avenir de la photosynthèse artificielle : du soleil aux hydrocarbures

La cellule de réduction électrolytique du CO_2 en hydrocarbures a été couplée à un panneau photovoltaïque de type pérovskite¹¹ (*Figure 35*). Le système PV-électrolyseur utilise des matériaux peu coûteux qui permettent d'obtenir assez sélectivement de l'éthylène et de l'éthane solaire avec des rendements intéressants (40 à 50 %).

L'efficacité énergétique, du soleil au carburant, est de 2,3 %, ce qui peut paraître faible mais c'est le meilleur résultat actuellement obtenu pour la photosynthèse artificielle, qui peut être comparé avec celui de la photosynthèse naturelle, lequel ne dépasse pas 4 % avec les micro-algues les plus efficaces.

Ces premiers résultats encourageants motivent les équipes de recherche dont l'objectif est de permettre demain au CO_2 , couplé avec les énergies renouvelables, de devenir une nouvelle source de carbone abondante et gratuite.

11. Pérovskite : un minéral de formule brute CaTiO_3 , très utilisé dans la production de panneaux solaires.

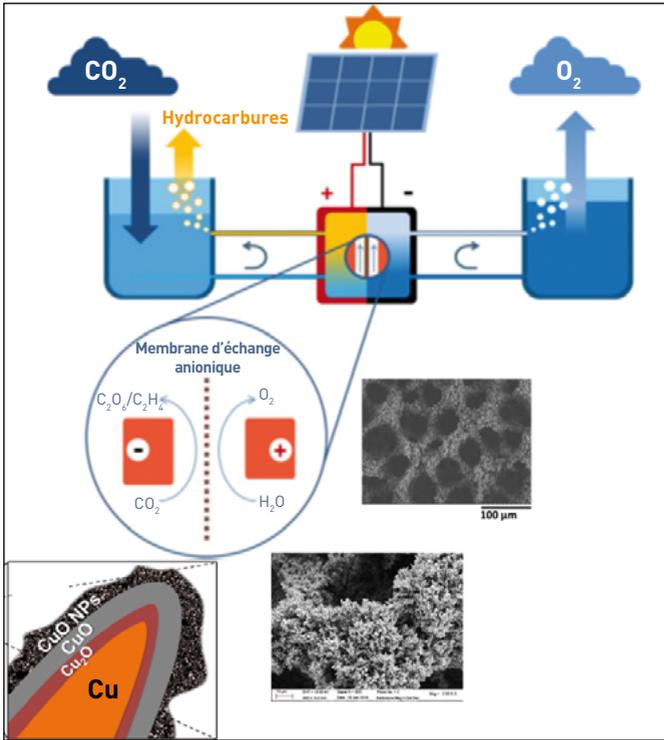


Figure 35

Du soleil aux hydrocarbures. Schéma de la mise en œuvre de la photosynthèse artificielle depuis le panneau photovoltaïque jusqu'à la réduction du dioxyde de carbone sur le catalyseur au cuivre. Les cellules solaires à base de pérovskite donnent un rendement de 16,7 % et délivrent une tension de 2,8 V. Rendement en éthylène : 35 % ; en éthane : 8 % ; densité de courant : 18 mA.cm⁻² ; efficacité du passage du solaire à l'hydrocarbure : 2,3 %. Réaction : $2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2$.

