



HAL
open science

Catalyse photochimie de la réduction du dioxyde de carbone par des porphyrines de fer

Mathilde Routier

► **To cite this version:**

Mathilde Routier. Catalyse photochimie de la réduction du dioxyde de carbone par des porphyrines de fer. Catalyse. Université Paris Diderot - Paris 7 - Sorbonne Paris Cité, 2014. Français. NNT : . tel-01788373

HAL Id: tel-01788373

<https://theses.hal.science/tel-01788373>

Submitted on 9 May 2018

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.

UNIVERSITE PARIS DIDEROT (PARIS 7)

SORBONNE PARIS CITE

Ecole Doctorale Chimie Physique et Analytique de Paris Centre (ED 388)

Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire

DOCTORAT DE CHIMIE

Electrochimie moléculaire et biologique

Mathilde ROUTIER

CATALYSE PHOTOCHEMIQUE

DE LA REDUCTION DU DIOXYDE DE CARBONE

PAR DES PORPHYRINES DE FER

Thèse dirigée par Julien BONIN et Marc ROBERT

Soutenue le 9 Juillet 2014 devant la commission d'examen composée de :

Rapportrices

Sylvie CHARDON-NOBLAT

DR, Université Joseph Fourier

Valérie KELLER-SPITZER

DR, Université de Strasbourg

Examinatrice

Isabelle LAMPRE

PR, Université Paris-Sud

Directeurs de thèse

Marc ROBERT

PR, Université Paris Diderot

Julien BONIN

MC, Université Paris Diderot

What counts in life is not the mere fact that we have lived. It is what difference we have made to the lives of others that will determine the significance of the life we lead.

Nelson Rolihlahla Mandela

Science is simply the word we use to describe a method of organizing our curiosity

Tim Minchin

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier Benoît Limoges de m'avoir permis d'effectuer ma thèse au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, dont il est le directeur.

J'aimerais ensuite remercier la présidente du jury, Isabelle Lampre, et les deux rapportrices, Sylvie Chardon-Noblat et Valérie Keller-Spitzer, pour avoir accepté d'évaluer mes travaux, pour leurs questions et corrections, et plus généralement pour l'intérêt qu'elles ont porté à ma thèse.

Il me tient ensuite à cœur de remercier tous ceux sans qui il m'aurait été impossible d'arriver jusqu'au bout de cette thèse. La légende urbaine veut qu'une thèse soit un travail solitaire, que le thésard soit le seul à bord de son navire et qu'il brave seul les inondations de bibliographie, les marées de manips et les tempêtes d'interprétations et d'explications à trouver. Rien ne pourrait, à mon sens, être plus éloigné de la réalité, et de la même manière qu'il est inhumain de franchir l'Atlantique en radeau, il est (presque) impossible de survivre à ses trois ans de thèse sans aide ni soutien. J'admire (et je plains) sincèrement les thésards qui doivent faire sans, pour ma part, j'ai eu la chance d'avoir les deux.

Il faut tout d'abord à ce navire un gouvernail, solide et fiable. Vous l'aurez compris, je parle du maître de thèse ou, comme je le désignais le plus souvent, du chef. Mes remerciements les plus sincères vont donc à mon chef, Julien Bonin, et les quelques lignes qui suivent ne sauraient rendre honneur à ce qu'il m'a apporté.

Je le remercie d'abord pour ce qu'il m'a appris, que ce soit pendant la thèse ou mon stage de M1. Je le remercie ensuite pour son aide lors des manips, plus particulièrement lors de la conception de cellules, qui m'aurait vue bien désemparée s'il n'avait pas été là, et pour m'avoir de bonne grâce pardonné (j'espère !) d'avoir cassé de la verrerie, dérangé son labo et volé sa bibliographie. Je le remercie également pour sa disponibilité tout au long de ma thèse, et plus particulièrement lors de la rédaction, qui aurait pu être infiniment plus pénible sans l'attention qu'il y a apportée et le temps qu'il y a consacré. Je le remercie enfin chaleureusement et très sincèrement pour toutes nos discussions, que ce soit à propos du travail ou non, et pour la confiance qu'il a placée en moi dans les moments difficiles, ce qui m'a profondément touchée. Je le disais avant de commencer, et je le redis maintenant, je n'aurais pas fait de thèse avec un autre chef.

Je remercie également mon autre chef, Marc Robert, pour avoir trouvé le temps, malgré un emploi du temps particulièrement chargé, de suivre mes travaux, de lire mes rapports et de m'aider à garder le cap, voire à en fixer de nouveaux.

Lors de mon parcours, j'ai eu la chance de bénéficier de l'aide d'un certain nombre de « phares » qui m'ont aidée à trouver le bon chemin. Je remercie donc pour leur aide, en particulier en spectroélectrochimie, Véronique Balland et Elodie Anxolabéhère-Mallart. Je remercie également Jean-Michel Savéant, Cyrille Costentin et Guillaume Passard, qui naviguaient devant dans le détroit de l'électrochimie, et dont le parcours a éclairé le mien. Merci également à Guillaume pour m'avoir gracieusement laissée lui « emprunter » ses porphyrines.

Merci à Cédric d'avoir guidé mes pas dans les eaux troubles et boueuses de la synthèse organique, dans lesquelles il m'aurait été facile de m'embourber.

Je n'aurais pu travailler sans chromatographie ionique, et je remercie donc chaleureusement les « gens du troisième », et plus particulièrement Marie-Evelyne, Gurvan et Amandine pour m'avoir permis et m'avoir aidée à utiliser la CI. Grâce à leur aide et leur disponibilité, je me suis sentie « chez moi ».

Merci également aux « gens de la salle blanche », et plus particulièrement Pascal Filloux et Christophe Manquest, pour m'avoir accueillie à bras ouvert, m'avoir guidée dans cette épreuve qu'est l'utilisation du HF (qui aurait attaqué le navire aussi bien que le silicium) et m'avoir permis de « trafiquer » leur robinet d'azote.

Merci aussi à Guillaume Thoraval, le verrier, sans qui la conception de mes cellules aurait été impossible, et qui a rattrapé les dégâts causés par mes deux mains gauches.

Merci enfin à tous ceux sans qui il serait impossible d'y travailler : Marie-Noëlle, Christian, Dominique, Daniel et Julie. En plus d'accomplir un travail essentiel au fonctionnement du labo, et de le faire remarquablement, ils ont été d'un soutien constant à chaque jour de ma thèse, toujours prêts à offrir un sourire et à tout faire pour nous rendre la vie plus facile à nous, pauvres petits thésards.

Un remerciement à part pour notre fournisseuse de gilets de sauvetage, notre ACMO préférée, Sihem, qui nous poursuit de ses consignes de sécurité (pour notre bien) mais toujours avec un si beau sourire et une telle gentillesse que c'est avec plaisir que nous nous y plions. Merci pour ça et pour tout le reste. Un merci à part aussi pour Jeanne, maîtresse-coq de mon navire et qui, non contente de m'offrir son affection et sa bonne humeur, m'a préparé plein de bons petits plats et de gâteaux quand je n'avais pas le temps de le faire.

J'ai eu la chance de pouvoir, pendant ma thèse, effectuer de l'enseignement. Ces eaux se sont montrées envers moi, qui veux en faire mon métier, encore plus clémentes et agréables que prévu grâce aux gens avec lesquels j'ai pu travailler, et que je remercie donc sincèrement : Angie, Marion, Audrey, Jennifer, Pascal, Alain, Christine, Samia, Fabien, Guillaume, Miryana, Benoît, Hadja, Malika. J'en profite pour remercier celle qui m'a donné le goût d'enseigner la chimie, ma prof de 4^{ème}, Mme Andréani, et tous les professeurs que j'ai croisés et qui m'ont donné le goût d'apprendre. Merci en particulier à ceux du magistère et, parmi eux, Isabelle Demachy-Vacus et Anne Lafosse.

Enfin, un navire ne saurait naviguer sans équipage, ces gens qui sont toujours là, toujours sur le qui-vive, toujours en soutien. Ce sont, pour moi, mes amis et ma famille.

Parmi les amis, il y a ceux croisés sur le pont, pendant la thèse.

Tout d'abord, merci à celle qui a tenu le gouvernail avec moi pendant quelques mois, ma stagiaire préférée (et la seule portant ce titre !) avec qui cela a été un plaisir de travailler. Merci beaucoup, Marie (et « à la wanegain a bistoufly » !).

Ensuite il y a ceux qui étaient là quand je suis arrivée, et qui ont guidé mes premiers pas sur le pont : Julie, Rebeca, Samuel, Laure et Vincent (mate !) ; mais aussi Dali, Viviane et Christophe, que j'ai retrouvés de mon stage de M1 avec grand plaisir. Merci aussi à Maxoo, dont les marques d'amitiés sont aussi éblouissantes qu'éphémères, et telles qu'elles laissent une trace longtemps après.

Merci ensuite à mes « trois mâts », ceux sur lesquels je me suis appuyée et qui m'ont aidée plus qu'ils ne le soupçonnent : Lylian, merci en particulier pour le petit sms hebdomadaire pendant la rédaction, il m'a été précieux. Merci à David pour le café Oya, pour les pique-niques le soir au labo et sur les quais, pour les apéros du vendredi soir, pour le Trône de fer et Breaking Bad et pour tout le reste, tu m'as aidée à garder le sourire. Et enfin, merci à ma Meloche, si précieuse confidente et complice, qui rendait les jours gris supportables, les jours de soleil encore plus lumineux et dont la bonne humeur, l'investissement et la force de caractère m'ont inspirée.

Merci et bravo à Guillaume, avec qui j'ai commencé et fini ma thèse. Nos parcours étaient on ne peut plus différents, mais ça a été réconfortant de les faire en même temps !

Merci ensuite à celles et ceux qui sont arrivés après moi, mes « piou piou ». A Amélie, que j'ai appris à connaître un peu mieux et avec grand plaisir cette année (mais pas merci pour le déguisement... tu sais duquel je parle !), et Cécilia, dont le petit grain de folie réconforte et fait sourire tout le monde. Merci aussi « aux petits » : Antoine, Arnaud, Alexandra, Hélène, Hachem,

Charlie et Dany. Même si vous piquez tous les chocolats du calendrier de l'avant, que vous gagnez au lasergame et que vous me canardez au paint-ball, merci d'avoir été là cette dernière année, qui aurait pu être triste et qui, grâce à vous tous notamment, a été magique.

Je ne saurais oublier Raquel, Matteo et Iban, qui ont toujours eu un mot gentil pour moi, et que je regrette de ne pas avoir eu l'occasion de mieux connaître. Merci à Carlo pour avoir été là, et je garde précieusement ta « deuxième dernière cigarette » ! J'espère sincèrement qu'on gardera le contact et qu'on finira par aller prendre ce verre, sans cesse reporté à cause de la rédaction.

Merci enfin à ceux que j'ai croisé pendant quelques mois, mais qui les ont rendu encore plus plaisants : Rosita, Gabriella et bien sûr, Irene (« In boca al lupo » !) que j'espère revoir bientôt !

Les rencontres faites sur le pont de la thèse ont été nombreuses, riches et précieuses, et je ne peux que souhaiter garder le contact avec le plus grand nombre possible d'entre vous. Mais il ne faut pas oublier celles faites à terre, avant l'embarquement, qui le sont tout autant. Merci à tous ceux qui me supportent depuis longtemps et de bonne grâce, et qui pour une raison incompréhensible ont l'air de vouloir continuer à le faire. Tristan, Roxane, Laly, Elodie, Marjo, Benj, Jennifer, Hélène, Romain, Guillaume, Agnès, Elisa, Raymond, Domitie, Benoît, Pierrick, Elayse, vous avez toute mon amitié, mon affection et ma reconnaissance.

Merci enfin, et surtout, à ma famille.

A mes grands-parents, qui m'ont accompagnée depuis le début, qui m'ont donné le goût d'apprendre et la curiosité qui est la mienne sans même que je m'en rende compte.

A mes oncles et tantes, qui m'ont soutenue et ont toujours suivi de près ce que je faisais, et à mes cousins et cousines, que je retrouve avec plaisir aux réunions de famille.

A mes petites sœurs, qui sont la baie abritée des tempêtes où je me réfugie quand j'ai besoin de prendre des forces, et que j'aime de tout mon cœur, et à Pierrot, le 7^{ème} de la famille.

Enfin, à mes parents, que j'aime tout autant, pour leur soutien, leur compréhension, leurs conseils et leur aide. Pour m'avoir toujours laissée faire mes choix tout en me donnant les armes pour les faire. Pour votre affection, votre tendresse, vos attentions. Pour m'avoir permis de faire les études et le métier que je voulais. Pour votre présence à mes côtés, attentive et désintéressée comme seule celle de parents peut l'être. Et parce que je n'aurais pu rêver meilleurs parents, ni meilleure famille, merci merci merci !

A nous tous, à nos délires, notre complicité et tous nos moments ensemble qui sont ce que j'ai de plus précieux.

TABLE DES MATIERES

ABREVIATIONS	9
CHAPITRE I - INTRODUCTION GENERALE.....	11
I. Situation énergétique.....	12
1) Les besoins énergétiques.....	12
2) Les sources d'énergie et leurs conséquences.....	12
a) Energies fossiles.....	13
b) Nucléaire.....	15
c) Energies d'origine renouvelable.....	16
3) Bilan.....	20
II. Solutions envisageables.....	23
1) Le rôle de la recherche.....	23
a) Cadre de la discussion.....	23
b) Le rôle de la recherche.....	23
2) Les « nouvelles » approches.....	24
a) Utilisation de piles ou de batteries.....	24
b) Inspiration d'un système biologique : la photosynthèse.....	25
c) Utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique.....	26
d) Utilisation du dioxyde de carbone comme vecteur énergétique.....	27
<i>i. Avantages de la réduction du dioxyde de carbone.....</i>	<i>27</i>
<i>ii. Les inconvénients et défis à relever.....</i>	<i>28</i>
<i>iii. Ce qui est déjà mis en place.....</i>	<i>28</i>
<i>iv. Valorisation par réaction thermique.....</i>	<i>28</i>
3) Considérations cinétiques et thermodynamiques.....	29
a) Potentiels et enthalpies libres standards.....	29
b) Thermodynamique « contre » cinétique.....	29
4) Les critères à considérer.....	31
a) Propriétés catalytiques.....	31
b) Autres critères.....	33
III. Catalyse électrochimique.....	34
1) Principe.....	34
2) Catalyse électrochimique moléculaire.....	35
a) Ligands de type polypyridyle.....	37
<i>i. Avec le rhénium (Re).....</i>	<i>37</i>
<i>ii. Avec d'autres métaux.....</i>	<i>39</i>
b) Ligands de type phosphine.....	39
c) Ligands de type macrocyle.....	40
<i>i. Cyclam.....</i>	<i>40</i>
<i>ii. Porphyrines.....</i>	<i>40</i>
3) Avantages et inconvénients de la catalyse électrochimique moléculaire.....	45
IV. Conclusion.....	46
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.....	47

CHAPITRE II - REDUCTION PHOTOCHEMIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE PAR DES PORPHYRINES DE FER	53
I. Introduction	53
1) Principe de la photoréduction	53
a) Définition	53
b) Cadre de la photoréduction du dioxyde de carbone	53
c) Différence entre la photoréduction et l'électroréduction	54
d) Conditions requises pour le catalyseur	55
e) Critères d'efficacité.....	56
2) Etat de l'art.....	57
a) Ligands de type polypyridyle	57
<i>i. Avec le rhénium (Re)</i>	57
<i>ii. Avec le ruthénium (Ru)</i>	58
b) Ligands de type macrocyle	60
<i>i. Cyclam</i>	60
<i>ii. Porphyrines</i>	60
3) Objet de l'étude	65
II. Résultats et discussions	65
1) Evolution spectrale.....	66
a) Sans ajout d'acide de Brønsted	67
<i>i. Analyse type</i>	67
<i>ii. Comparaison entre les porphyrines</i>	69
b) Avec ajout d'un acide faible de Brønsted : le trifluoroéthanol.....	71
c) Effet de l'ajout d'un acide de Lewis	74
2) Analyse des produits de réduction	74
a) Analyse des quantités produites de gaz	74
<i>i. Résultats obtenus</i>	74
<i>ii. Comparaison des porphyrines entre elles en l'absence de trifluoroéthanol</i>	75
<i>iii. En présence de trifluoroéthanol</i>	78
<i>iv. Solutions témoins</i>	80
b) Analyse des quantités produites d'ions formiates	83
3) Proposition d'un mécanisme réactionnel.....	87
a) Résumé des observations expérimentales.....	87
b) Mécanisme	88
c) Effet du trifluoroéthanol	92
d) Conclusion sur l'étude	94
III. Elaboration de conditions expérimentales adéquates	95
1) Longueur d'onde d'irradiation	95
2) Solvant	98
IV. Utilisation d'un photosensibilisateur	99
1) Présentation du système	99
2) Résultats et discussions	101
V. Conclusion	104
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II	105

CHAPITRE III - REDUCTION PHOTOELECTROCHIMIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE PAR DES PORPHYRINES DE FER	109
I. Principe.....	109
II. Théorie des semi-conducteurs.....	110
1) Structure et diagramme de bandes	110
2) Dopage	112
3) Interface SC - couple redox : équilibre.....	114
4) Interface SC - couple redox : potentiel appliqué	115
5) Transfert de charge.....	117
a) Courant sans photoexcitation ou « dark current »	117
b) Courant sous photoexcitation ou « photocourant ».....	118
6) Etats de surface	119
III. Etat de l'art	121
1) Catalyse photoélectrochimique	122
2) Catalyse photoélectrochimique moléculaire.....	124
a) Ligands de type polypyridyle	124
<i>i. Avec le rhénium (Re)</i>	124
<i>ii. Avec le ruthénium (Ru)</i>	124
b) Ligands de type macrocyle	126
<i>i. Cyclam</i>	126
<i>ii. Porphyrines</i>	127
3) Objet de l'étude	128
IV. Approche spectroélectrochimique	129
1) Essais de réduction à partir de Fe ³⁺ /Fe ²⁺ sans TEA.....	129
2) Essais de réduction à partir de Fe ³⁺ /Fe ²⁺ avec TEA	130
3) Caractérisation spectrale des espèces	131
a) FeTPPCl.....	132
b) FeTDHPPCl.....	133
4) Conclusion	135
V. Approche photoélectrochimique	135
1) Electrode connectée par une pince	136
2) Electrode connectée avec un eutectique Ga-In et une résine époxy à l'argent	139
3) Perspectives	143
VI. Conclusion	146
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	147
CHAPITRE IV - PARTIE EXPERIMENTALE	149
I. Composés chimiques	149
1) Origine commerciale.....	149
2) Purifications.....	149
a) Triéthylamine	149
b) Formiate de sodium	150
3) Synthèse	150
a) FeTDHPPCl.....	150

b) FeDF ₅ DDHPPCl.....	151
II. Techniques expérimentales.....	152
1) Irradiation continue.....	152
a) Lampe d'irradiation.....	152
b) Filtres et matériaux optiques.....	152
2) Spectroscopie UV - Visible.....	154
a) Principe.....	154
b) Instrumentation.....	154
<i>i. Spectrophotomètre.....</i>	<i>154</i>
<i>ii. Echantillons.....</i>	<i>155</i>
<i>iii. Cellules.....</i>	<i>155</i>
<i>iv. Mesures.....</i>	<i>155</i>
3) Spectroscopie infrarouge.....	156
a) Principe.....	156
b) Instrumentation.....	156
<i>i. Spectrophotomètre.....</i>	<i>156</i>
<i>ii. Echantillons.....</i>	<i>156</i>
<i>iii. Mesures.....</i>	<i>157</i>
4) Chromatographie en phase gazeuse.....	157
a) Principe.....	157
b) Instrumentation.....	158
<i>i. Chromatographe.....</i>	<i>158</i>
<i>ii. Colonne.....</i>	<i>158</i>
<i>iii. Méthodes.....</i>	<i>158</i>
<i>iv. Seringue d'injection.....</i>	<i>159</i>
<i>v. Echantillons.....</i>	<i>159</i>
5) Chromatographie à échange d'ions.....	161
a) Principe.....	161
b) Instrumentation.....	162
<i>i. Chromatographes.....</i>	<i>162</i>
<i>ii. Colonnes et pré-colonnes.....</i>	<i>162</i>
<i>iii. Boucle, détecteur, supprimeur.....</i>	<i>163</i>
<i>iv. Contrôle logiciel.....</i>	<i>163</i>
<i>v. Choix du système.....</i>	<i>163</i>
<i>vi. Méthode expérimentale.....</i>	<i>163</i>
<i>vii. Chromatogramme et courbe d'étalonnage.....</i>	<i>164</i>
<i>viii. Echantillons.....</i>	<i>165</i>
6) Voltammétrie cyclique.....	166
a) Principe.....	166
b) Instrumentation.....	168
<i>i. Potentiostat.....</i>	<i>168</i>
<i>ii. Compensation de la chute ohmique.....</i>	<i>168</i>
<i>iii. Cellules et électrodes.....</i>	<i>169</i>
c) Protocoles expérimentaux.....	170
<i>i. Préparation de la solution.....</i>	<i>170</i>

<i>ii. Polissage des électrodes</i>	170
7) Electrolyses.....	171
8) Spectroélectrochimie.....	172
a) Principe.....	172
b) Instrumentation.....	172
<i>i. Cellule</i>	172
<i>ii. Electrodes</i>	174
9) Semi-conducteur.....	174
a) Principe.....	175
b) Semi-conducteurs utilisés.....	175
c) Traitement chimique et transport.....	175
III. Montages expérimentaux.....	177
1) Catalyse photochimique.....	177
a) Préparation des solutions.....	177
b) Cellule.....	178
c) Mesures.....	179
d) Analyses.....	179
2) Catalyse photoélectrochimique.....	181
a) Préparation des solutions.....	181
b) Montage expérimental.....	182
<i>i. Cellule</i>	182
<i>ii. Electrodes</i>	185
c) Mesures.....	188
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV.....	189
CONCLUSION GENERALE.....	191
LISTE DES PUBLICATIONS.....	195
RESUME - ABSTRACT.....	196

ABRÉVIATIONS

ACN : Acétonitrile

ADP : Adénosine-5'-diphosphate

ATP : Adénosine-5'-triphosphate

bpy : 2,2'-bipyridine

CB : *Conduction Band* (bande de conduction)

CE : Contre Electrode

DCM : Dichlorométhane

CDIAC : *Carbon Dioxide Information Analysis Center*

CI : Chromatographie Ionique

CS : *Catalytic Selectivity* (sélectivité catalytique)

CV : *Cyclic Voltammetry* (voltammétrie cyclique)

cyclam : 1,4,8,11-tétraazacyclotetradecane

dcbpy : 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine

diphos : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane

dmbpy : 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine

DMF : Diméthylformamide

ECD : Etape Cinétiquement Déterminante

ECS : Electrode au Calomel Saturée (en KCl)

EDC : Espace De Charge (ou zone de déplétion)

ENH : Electrode Normale à Hydrogène

EnOR : Energie(s) d'Origine Renouvelable

FE : *Faradic Efficiency* (efficacité faradique)

Fe^{III}DF₅DDHPPCl : chlorure de 5,15-bis(2',6'-dihydroxy-phényl)-10,20-bis(pentafluorophényl)-21H,23H-porphyrine de fer (III)

Fe^{III}TDHPPCl : chlorure de 5,10,15,20-tétrakis(2',6'-dihydroxyphényl)-21H,23H-porphyrine de fer (III)

Fe^{III}TPPCl : chlorure de 5,10,15,20-tétraphényl-21H,23H-porphyrine de fer (III)

FTO : *Fluorine doped Tin Oxide* (oxyde d'étain dopé au fluor)

GC : *Gaz Chromatography* (chromatographie en phase gazeuse)

GIEC : Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

Abréviations

ITO : *Indium Tin Oxide* (oxyde d'indium dopé à l'étain)

NADP / NADPH⁺ : Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate - forme oxydée / forme réduite

NOAA : *National Oceanic and Atmospheric Administration*

PCET : *Proton Coupled Electron Transfer* (transfert couplé électron-proton)

PDEM : Pays Développés à Economie de Marché

PED : Pays En Développement

PEM electrolyzer : *Proton Exchange Membranes electrolyzer* (électrolyseur à membranes échangeuses de protons)

PhOH : Phénol

Pi : Phosphate inorganique (notation utilisée dans la modélisation de la photosynthèse)

ppm(v) : partie par million (volume)

ppy : 2-phénylpyridinato

PTFE : polytétrafluoroéthylène

ptpy : 2-(5-phényl-4H-(1,2,4)triazol-3-yl)-pyridine

Réf : Electrode de Référence

RuCA : Ru(4,4'-diphosphate-éthyl-2,2'-bipyridine)(CO)₂Cl₂

RuCE : Ru[4,4'-di(1H-pyrrolyl-3-propylcarbonate)-2,2'-bipyridine](CO)(ACN)Cl₂

SC : Semi-Conducteur

TBAP : Tétrabutylammonium phosphate

TCD : *Thermal Conductivity Detector* (détecteur à conductivité thermique)

TEA (ou Et₃N) : Triéthylamine

TEOA : Triéthanolamine

TFE : Trifluoroéthanol

t_{irr} : temps d'irradiation

TOF : *Turnover Frequency* (fréquence de cycles)

TON : *Turnover Number* (nombre de cycles)

TPP : Tétraphénylporphyrine

VB : *Valence Band* (bande de valence)

vbpy : (vinyl)-2,2'-bipyridine

WE : *Work Electrode* (électrode de travail)

Chapitre I - INTRODUCTION GENERALE

PREAMBULE

La situation énergétique actuelle est, depuis plusieurs années maintenant, source de discussions, conflits, interrogations et inquiétudes constants et croissants. Comment faire face à une demande énergétique croissante, tout en limitant l'impact environnemental de la production et de l'utilisation de cette énergie, sans diminuer notre niveau de vie (voire en améliorant celui des habitants des pays en développement), voilà une question à laquelle la science pourrait apporter des éléments de réponse.

Une problématique similaire s'était posée au début du XX^{ème} siècle. L'inquiétude alors était grande quant à la façon de nourrir la population mondiale croissante malgré la future pénurie des sources d'engrais connues (guano, salpêtre). En 1909, Fritz Haber répond à cette question en découvrant le moyen de synthétiser de l'ammoniac par hydrogénation catalytique du diazote N_2 de l'atmosphère et dès 1913, le procédé est industrialisé avec l'aide de Carl Bosch. En 1927, ce sont 500 000 t par an de NH_3 qui sont synthétisées *via* ce procédé et en 2006 on atteint les 225 000 t produites par jour.¹⁻²

Le défi auquel nous sommes confrontés aujourd'hui est de même envergure. Le but de cette introduction est de faire le point sur la situation énergétique actuelle, puis de passer en revue les solutions possibles, qu'elles soient déjà entreprises ou encore au stade de la recherche, ainsi que de faire le bilan de leurs avantages et de leurs inconvénients.

Parce que c'est un sujet vaste et inépuisable, on se concentrera plus particulièrement sur la valorisation du dioxyde de carbone (CO_2), sujet de ce travail, notamment en lien avec l'utilisation des énergies d'origine renouvelable. Convenons également que, pour des raisons de coût et d'échelle, on ne considèrera que les solutions permettant de conserver l'électricité comme principal vecteur énergétique. En effet, le coût financier et environnemental du renouvellement complet de toutes les infrastructures de production et de distribution de l'électricité (usines, réseau électrique en général) représenterait un frein considérable au développement d'énergies « propres » et doit être pris en compte.

I. Situation énergétique

1) Les besoins énergétiques

Si l'on considère la façon dont vivent aujourd'hui les habitants des pays développés à économie de marché (PDEM, où la majorité des habitants ont accès à tous leurs besoins vitaux ainsi qu'à un certain confort et à l'éducation),³ l'intégralité de leur mode de vie dépend d'un apport d'énergie : pour transporter, conserver et consommer la nourriture, s'éclairer, se chauffer, se déplacer... sans compter le confort auquel nous sommes maintenant habitués : loisirs, voyages, santé, biens de consommation. Certaines études ont estimé que l'énergie mondiale consommée en 2006 était d'environ 400 EJ^a par an (110 PWh an^{-1})⁴⁻⁵ et que la demande pourrait augmenter d'ici 2050 jusqu'à 775 EJ par an (selon l'évolution démographique et l'évolution de la consommation par habitant). Pour sa part, « *the International Energy Outlook* » estime que la consommation globale d'énergie augmentera de 56 % entre 2010 et 2040.⁶

Cette consommation croissante n'est pas sans conséquences, qu'elles soient économiques ou environnementales, ce dont nous allons discuter maintenant.

2) Les sources d'énergie et leurs conséquences

Si l'on fait le bilan des formes sous lesquelles l'énergie nous est fournie, force est de constater que - dans les PDEM particulièrement - cette énergie est principalement fournie et utilisée sous deux formes : sous forme d'électricité, qui sert à alimenter toutes les installations fixes (maisons, usines, lieux publics) et sous forme de combustible, notamment pour alimenter tous les engins mobiles (voitures, avions, bateaux) sauf rares exceptions (voitures électriques). Ce combustible peut prendre différentes formes (bois, essence, gaz, charbon) et consiste en réalité en de l'énergie stockée sous forme de liaisons chimiques. La combustion permet de libérer et d'utiliser cette énergie. On désignera dans le reste de ce travail par « *carburant* » tout vecteur énergétique servant à stocker de l'énergie sous forme de liaisons chimiques. La consommation d'électricité comporte assez peu de conséquences négatives en elle-même : le réel problème provient de la production de cette électricité, c'est pourquoi la question des conséquences ne peut se poser sans ouvrir celle de la source.

^a 1 EJ = 10^{18} J et 1 PWh = $3,6 \cdot 10^{18}$ J = 3,6 EJ.

a) Energies fossiles

Les énergies dites fossiles sont encore aujourd'hui la source principale d'électricité, *via* l'utilisation de centrales thermiques. Ces centrales thermiques brûlent du combustible d'origine fossile (pétrole ou autres hydrocarbures, gaz conventionnel ou non, charbon) et utilisent la chaleur libérée lors de la combustion pour produire de la vapeur d'eau, qui à son tour produit de l'électricité *via* une turbine.

❖ Pétrole, essence, diesel et autres hydrocarbures liquides

Le pétrole et ses dérivés sont aujourd'hui les sources d'énergies fossiles les plus utilisées (42 % de l'énergie finale mondiale consommée en 2010),⁷ du fait notamment de leur importante densité énergétique (33 GJ m⁻³ pour l'essence)⁸ et parce qu'ils sont relativement faciles à transporter (liquide). Cependant, les réserves sont limitées et leur renouvellement est impossible à l'échelle humaine, car le processus de formation géologique est très lent. Or la consommation de pétrole aujourd'hui est estimée à 9,2 10⁹ L par jour.⁹ Nous sommes donc face à un déséquilibre menant, à terme, à la raréfaction puis à l'épuisement des sources de pétrole.¹⁰ Au-delà des problèmes sociaux et économiques liés à son épuisement (augmentation des coûts, tensions politiques, dégâts environnementaux dus à l'extraction en mer ou en Arctique), le principal problème lié à l'utilisation de pétrole est la libération, lors de sa combustion, de dioxyde de carbone, un puissant gaz à effet de serre, ce dont nous reparlerons plus loin. Enfin, le pétrole est une ressource précieuse, servant à synthétiser de nombreux matériaux indispensables comme les plastiques ou les médicaments. Il convient donc d'en user de manière responsable.

❖ Gaz naturel et non conventionnel

Représentant 19 % de la consommation finale mondiale d'énergie en 2010,⁷ le gaz naturel est la deuxième source d'énergie. L'état des réserves est mal estimé depuis que l'exploitation de gaz dit « non conventionnels » (gaz de schiste ou de houille) est envisagée, voire mise en œuvre. Il est à noter que la combustion de gaz libère moins de CO₂ que celle de charbon (à quantité d'énergie libérée égale). Néanmoins, d'autres problèmes écologiques se posent lors de l'exploitation, par exemple des fuites de méthane (gaz asphyxiant et à effet de serre), une pollution des nappes phréatiques ou encore une génération d'importantes quantités de H₂S.¹¹

❖ Charbon

Troisième source d'énergie (17 % de la consommation finale mondiale d'énergie en 2010),⁷ le charbon a l'immense avantage par rapport au pétrole et au gaz d'offrir des réserves particulièrement importantes (estimées à deux siècles si la consommation restait identique à celle d'aujourd'hui).¹² Cependant, son exploitation et son utilisation ont un impact environnemental bien plus lourd que celui du pétrole : destruction des écosystèmes proches des mines, libération d'oxydes de soufre SO_x et d'azote NO_x ainsi que de grandes quantités de CO₂ lors de sa combustion.

→ Conséquences

Les principales conséquences de l'utilisation des énergies fossiles sont donc une diminution des stocks,¹⁰ menant à des exploitations plus coûteuses et des tensions géopolitiques, mais surtout des rejets importants de CO₂ (36 Gt par an en 2013).¹³ Ces émissions sont bien trop importantes pour être « absorbées » par le cycle naturel du carbone (environ 45 % du CO₂ émis reste dans l'atmosphère)¹⁴ et très peu réutilisées par l'homme (moins de 1 %, notamment pour des difficultés de capture et de séparation d'avec les autres gaz).¹⁵ Ce déséquilibre mène donc à une accumulation du CO₂ dans l'atmosphère : de 280 ppmv^b en 1750 (pré-industrialisation) à 316 ppmv en 1959, 382 ppmv en 2006 et 391 ppmv en 2011 selon le GIEC, « Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat »¹⁶ et la NOAA¹⁷ (« *National Oceanic and Atmospheric Administration* »).

Le CO₂ étant un gaz avec un effet de serre important, cette accumulation provoque une augmentation de la température moyenne et une perturbation des flux thermiques à l'échelle mondiale. Les projections concernant l'amplitude de cette augmentation varient, car elles nécessitent une hypothèse sur la valeur de la concentration atmosphérique en CO₂ :

- limiter la concentration en CO₂ à des valeurs de l'ordre de 450 ppmv limiterait l'augmentation de température entre + 2 et + 2,4 °C, mais suppose de diminuer de moitié la quantité de CO₂ émise par an d'ici 2050 ;
- pour une concentration atmosphérique de 590 à 710 ppmv, la température moyenne augmenterait cette fois de + 3,2 à + 4 °C.¹⁸

Ces projections dépendent de l'évolution d'un certain nombre de facteurs : de la démographie, des pratiques de consommation, des sources d'énergie privilégiées, voire d'éventuelles éruptions volcaniques ou de l'importance de la déforestation. Elles mettent cependant en évidence le fait que

^b ppmv : partie par million volume, soit 10⁻⁶ L dans 1 L (par exemple).

le dérèglement climatique est réel et en cours, qu'il est dû à l'activité humaine et ne peut pas être inversé mais seulement limité.

Cette augmentation de température provoquerait une modification rapide de nos climats, ce qui bouleverserait fortement l'ensemble des écosystèmes : fonte partielle des glaces arctiques et donc augmentation du niveau de la mer (avec des conséquences humaines et écologiques dramatiques en zones littorales et insulaires), une importante désertification de terres utilisées pour la culture⁸ et l'augmentation de la fréquence des événements climatiques de grandes ampleurs (cyclones, moussons, inondations). En plus du réchauffement climatique, l'augmentation du taux de CO₂ dans l'atmosphère est la cause d'une acidification des océans,¹⁵ endommageant les écosystèmes marins (notamment les coraux). D'après « *The Inter Academy Panel* », cette acidification est déjà irréversible ; là encore une diminution d'au moins 50 % du CO₂ émis est nécessaire pour limiter les dégâts causés à la flore sous-marine.¹⁹

b) Nucléaire

L'énergie nucléaire représentait 14 % de la production mondiale d'électricité en 2013.²⁰ Néanmoins, en France, cette proportion est beaucoup plus grande (et la plus importante du monde) avec 74,8 %.²¹

Du fait de la radioactivité des réactifs et des produits, l'installation d'une centrale nucléaire est un projet lourd et coûteux, qui doit se faire sur un site extrêmement sécurisé et être exploité par un personnel formé et compétent. Le principal avantage de l'énergie nucléaire est qu'en fonctionnement quotidien, une centrale nucléaire émet peu de déchets et les principaux rejets se font sous forme de chaleur et de vapeur d'eau. Cependant, l'installation et le démantèlement de ces centrales, ainsi que le traitement et le stockage des déchets radioactifs, sont coûteux (coût mal estimé et difficilement calculable) et dangereux ; ils représentent sans doute les principaux défauts de cette source d'énergie. En effet, les déchets à haute activité et à vie longue restent dangereux pendant plusieurs 10⁵ années (pour certains isotopes de l'uranium ou du plutonium). Leur stockage pose donc des questions à la fois pratiques et éthiques qui ne sont pas encore résolues. L'utilisation de centrales nucléaires pose également la question des ressources en matériaux fissibles (stocks d'uranium limités et géographiquement localisés, coût d'extraction) et de la sécurité des sites pendant leur fonctionnement, comme l'ont montré les accidents de *Three Mile Island* (Etats-Unis, 1979), *Tchernobyl* (Ukraine, 1986) ou *Fukushima* (Japon, 2011).

c) Energies d'origine renouvelable

Une *énergie d'origine renouvelable* (EnOR) est une énergie dont l'utilisation ne diminue pas la ressource utilisée à l'échelle humaine. Elle est issue en général d'un phénomène naturel et régulier. Elle est donc théoriquement infinie à notre échelle de temps. On distingue plusieurs énergies d'origine renouvelable, classées par source, dont les principales sont : l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie hydroélectrique, l'énergie marémotrice, l'énergie issue de la biomasse et la géothermie.

❖ Solaire

Un modèle développé dans la thèse de M. Hoogwijk²² estime la quantité d'énergie reçue par la Terre, du fait du rayonnement solaire, à 633 000 EJ (176 000 PWh) par an, ce qui est environ 1500 fois la demande actuelle en énergie. L'énergie solaire semble donc être une source prometteuse d'énergie, même en prenant en compte un ensoleillement saisonnier et géographiquement variable, ainsi que le fait qu'environ 72 % de la surface de la Terre est recouverte d'eau.²³

Il existe deux façons de convertir l'énergie solaire en électricité :²⁴

- Les systèmes photovoltaïques, qui convertissent directement l'énergie solaire en électricité, *via* l'utilisation de cellules comportant des semi-conducteurs. Le principal atout de « l'énergie photovoltaïque » est son grand potentiel, notamment dû à la quantité d'énergie solaire reçue par la Terre, et l'absence d'impact environnemental une fois l'installation effectuée. En revanche, elle possède un certain nombre de défauts : sa faible efficacité de conversion (entre 15 et 20 % dans le meilleur des cas), l'utilisation d'éléments polluants et limités en stock (comme l'arsenic), le problème de leur recyclage en fin de vie et le coût de revient de l'électricité ainsi produite.
- Les systèmes thermosolaires (ou fours solaires), dont l'idée est de concentrer la chaleur du soleil dans des collecteurs de façon à faire chauffer de l'eau ou un autre liquide caloporteur pour obtenir de la vapeur et entraîner une turbine. Puisqu'ils font intervenir de la vapeur comme intermédiaire, les fours solaires ont quant à eux l'avantage de pouvoir être utilisés en alternance ou en complément avec des énergies fossiles. Cependant, là encore, le coût est pour le moment trop élevé pour que cette technique puisse devenir compétitive et développable à grande échelle.

❖ Hydraulique

L'énergie dite hydraulique consiste à exploiter l'énergie potentielle et cinétique d'un écoulement. Elle est une des EnOR les plus exploitées aujourd'hui, et fournit 17 % de l'électricité mondiale. Son potentiel total est estimé à 15 PWh an⁻¹, dont 8 PWh an⁻¹ sont considérés économiquement rentables pour le moment.²⁰ Cette énergie peut être exploitée sous deux formes :

- Les barrages, qui utilisent plutôt l'énergie potentielle d'un cours d'eau, présentent une capacité à fournir de l'énergie importante mais nécessitent un site géographique adapté (fort dénivelé) et un fort investissement. Ils induisent le plus souvent de grands bouleversements à l'échelle locale (vallée « noyée », débit en aval réduit).
- Les « moulins à eau » et leur dérivés, qui utilisent plutôt l'énergie cinétique des cours d'eau, sont utilisés à plus petite échelle et comportent moins de contraintes, mais fournissent beaucoup moins d'énergie par installation.

L'énergie hydraulique présente l'avantage d'être une technologie mature, largement utilisée dans certains pays (plus de 50 % de l'électricité dans 63 pays)²⁴ et de fournir une électricité peu chère. Cependant, la construction de barrages s'accompagne très souvent de bouleversements sociaux et environnementaux : inondation de zones habitées et cultivées, perturbation de la faune et réduction de la biodiversité, possibilité d'accidents. De plus, une grande partie des sites rentables est déjà exploitée, limitant par là le potentiel de développement de cette source d'énergie. En revanche, les installations à plus petite échelle sur de plus petits cours d'eau représentent un potentiel d'énergie locale encore largement inexploité.²⁰

❖ Eolienne

L'énergie d'origine éolienne consiste aujourd'hui à utiliser le vent pour faire tourner des hélices et convertir l'énergie mécanique ainsi obtenue en électricité *via* une turbine. Encore peu développée (environ 1,5 % de la production mondiale d'électricité), cette source d'énergie connaît néanmoins une croissance rapide depuis 10 ans, d'environ 30 % par an.²⁰ Deux types d'installation existent : « *onshore* », c'est-à-dire sur le continent, et « *offshore* », en pleine mer.

Les avantages particuliers à l'énergie éolienne sont une mise en œuvre simple et modulable : chaque éolienne est indépendante et peut être placée et réparée indépendamment des autres.²⁴ Cependant, elles présentent aussi des inconvénients : pour les éoliennes « *onshore* », il s'agit notamment des pollutions sonore et visuelle ressenties ; et pour les « *offshore* », des dégâts causés

par l'eau de mer et les marées, augmentant leur coût de fonctionnement. Enfin reste que, pour pouvoir répondre seules à la demande énergétique mondiale, les éoliennes « *onshore* » devraient occuper 1,1 Gha, soit une surface supérieure à celle de la Chine.²²

❖ Marémotrice

L'électricité d'origine marémotrice fonctionne sur le même principe que l'énergie éolienne : le courant des marées entraîne des pales, une turbine ou un « boudin » articulé qui produisent de l'électricité grâce à leur mouvement. Néanmoins, la conception de ces « capteurs d'énergie » pour assurer une efficacité maximale n'est pas simple (du fait de la variabilité des vagues et de leur force) et a donné lieu à un certain nombre de stratégies différentes (installations côtières, au large, en surface ou sous-marines).²⁵⁻²⁶

Comparée aux énergies solaire et éolienne, l'énergie marémotrice offre l'avantage d'offrir une plus grande densité énergétique.²⁵⁻²⁷ Cependant, son impact écologique est encore mal connu, notamment l'effet sur la faune marine des bruits acoustique et électromagnétique qu'elle génère. De plus, ces systèmes sont eux aussi soumis à l'action corrosive de l'eau de mer. Enfin, la technologie permettant de l'exploiter n'est pas encore « mature » (au contraire des éoliennes, par exemple) et doit encore être développée.²⁵

→ Caractéristiques communes

Les différentes EnOR décrites jusqu'ici ont, outre leurs caractéristiques propres déjà signalées, un certain nombre de caractéristiques communes. Les avantages de ces énergies sont leur source théoriquement infinie et l'absence de rejet de gaz à effet de serre - notamment de CO₂ - dans l'atmosphère lors de leur exploitation. Leur utilisation semble donc être la solution idéale au défi énergétique auquel nous sommes confrontés. Cependant, plusieurs facteurs tempèrent ce bilan et concernent la façon d'exploiter ces sources.

Comme ces énergies dépendent de phénomènes naturels localisés et variables, elles sont inégalement réparties dans l'espace et irrégulières dans le temps (ensoleillement nul la nuit, faible en hiver, variation de la force du vent ou des marées au cours de la journée, de l'année, voire de la décade, etc.). Nous les qualifierons donc de locales et irrégulières, alors que la demande en énergie est, quant à elle, globale et continue, même si elle présente des pics de consommations auxquels les énergies renouvelables doivent également être capables de faire face. Il en découle que, si ces énergies doivent être utilisées à grande échelle, il est impératif de trouver un moyen permettant de stocker l'énergie produite afin de pouvoir la transporter et l'utiliser à la demande.²⁸

❖ Géothermie

L'énergie d'origine géothermique consiste en l'injection d'un fluide caloporteur à plus ou moins grande profondeur dans la croûte terrestre, de façon à ce qu'il se réchauffe, puis à le récupérer en surface de manière à utiliser sa chaleur, soit de manière directe, soit en la convertissant en électricité. Pour le moment, ce type d'énergie n'est utilisée en proportion significative que dans deux pays : les Philippines et l'Islande.²⁰ En France, la centrale géothermique de Bouillante en Guadeloupe a été rénovée et inaugurée récemment (21 janvier 2014).

Contrairement aux EnOR décrites précédemment, la géothermie a l'avantage de pouvoir être utilisée de manière continue et, puisqu'elle passe par un intermédiaire thermique, de pouvoir facilement être adaptée aux systèmes existants. En revanche, son empreinte écologique dépend principalement de la façon dont est injecté et récupéré le fluide. Par ailleurs, son coût dépend fortement de la situation géographique, de la qualité de la source géothermique (notamment le gradient de température, la porosité et la perméabilité) et du type d'installation. Enfin, des précautions doivent être prises de façon à ce qu'elle n'affecte ni la stabilité du sol ni les nappes phréatiques.²⁰

❖ Biomasse

Le terme de « biomasse » désigne toute matière organique provenant des plantes, comme le bois par exemple. La biomasse a ainsi été la première source d'énergie utilisée et continue de l'être dans les pays en développement, où elle couvre 90 % des apports en énergie pour les habitants les plus pauvres (contre 3 à 4 % pour les PDEM).²⁴ Lorsqu'elle est utilisée à grande échelle pour la production d'électricité, la biomasse provient soit de cultures dédiées, soit des résidus d'autres industries (pulpe de papier, palettes utilisées dans le transport, résidus agricoles). La production à partir d'algues est également un sujet de recherche actif.⁸

Il est intéressant de noter que l'utilisation de biomasse est en fait une forme d'utilisation de l'énergie solaire stockée par les plantes *via* la photosynthèse.²⁴ Ainsi le CO₂ émis lors de la combustion est en fait une libération de celui qui avait été capté lors de la photosynthèse.

Comme les énergies fossiles, l'énergie produite par la biomasse se présente sous forme de combustible (solide comme le bois, liquide comme l'éthanol, gazeux comme le méthane) ; elle peut donc être stockée et transportée relativement facilement. Cependant, comme les énergies fossiles, sa combustion libère du CO₂, et la principale différence entre les deux tient finalement à l'échelle

de temps mise en œuvre : le cycle du carbone est beaucoup plus rapide dans le cas de la biomasse. La viabilité de cette EnOR dépend donc de sa vitesse de production (donc de croissance des plantes), qui doit idéalement être suffisante pour couvrir en permanence l'ensemble de la demande en énergie. Cette production importante pourrait avoir plusieurs conséquences négatives : érosion et épuisement des sols, perte de la biodiversité, utilisation d'une proportion importante des sols agraires (pour fournir un tiers de la demande en énergie en 2050, 400 millions d'hectares - soit un quart des sols dédiés aujourd'hui à l'agriculture - devraient être utilisés pour la production de biomasse),²⁴ et surtout une utilisation importante d'eau douce.

La production de biomasse doit donc être modernisée et réfléchie pour que son impact environnemental soit meilleur que celui des énergies fossiles. Une alternative intéressante pour le développement de la biomasse serait d'utiliser des microalgues.^{8,29} En effet, celles-ci ne nécessitent pas d'eau douce, se développent rapidement, occupent moins d'espace et produisent donc plus de biocarburant par unité de surface occupée. En conséquence, elles présentent une piste intéressante, qui seule ne suffira sans doute pas mais qui pourrait contribuer à la transition énergétique vers des énergies plus « propres ».

3) Bilan

Il est aujourd'hui évident que l'utilisation massive de combustibles fossiles comme source d'énergie principale n'est plus une solution d'avenir. Compte tenu de l'évolution démographique et de nos besoins, leurs stocks diminuent trop vite et leur utilisation (notamment le rejet de CO₂ et autres gaz à effet de serre) entraîne des effets écologiques et climatiques aujourd'hui reconnus. Le GIEC modélise cette ligne de conduite par un scénario nommé « *business-as-usual* ». Dans le cadre de ce scénario, le GIEC prévoit une température moyenne mondiale plus chaude de 3 °C, ainsi que des bouleversements majeurs du climat, d'ici la fin du siècle.³⁰ Il faut donc nous tourner vers des sources d'énergie, et plus particulièrement d'électricité, plus « propres ».

Le nucléaire pourrait être une piste intéressante si cette filière ne dépendait pas elle aussi de stocks limités (uranium) et si elle ne posait pas de graves questions de sécurité (à court et long terme : sécurité des installations, stockage des déchets), et de coût (démantèlement, construction, maintenance).

L'approche à privilégier semble donc être l'utilisation d'énergies d'origine renouvelable. Nous avons montré dans les paragraphes précédents qu'aucune ne semble remplir les conditions nécessaires pour assurer seule nos besoins en énergie. Par ailleurs, leur développement actuel n'est

pour le moment pas suffisant pour répondre à la demande énergétique mondiale et de nombreux facteurs (maturité des systèmes utilisés, contextes économique et politique) rendent difficile l'estimation du potentiel réellement exploitable pour chacune d'entre elles. De plus, pour la plupart d'entre elles, leur caractère local et irrégulier rend la question du stockage et du transport d'énergie incontournable pour pouvoir envisager la transition énergétique vers ces EnOR. Enfin, le dernier obstacle à franchir pour permettre leur développement à leur plein potentiel est de nature techno-économique (échelle, coût de l'installation) et institutionnel (volonté politique, législation, acceptabilité sociétale).³¹

Il est néanmoins fortement probable que réduire les émissions de CO₂ ne puisse se faire sans le développement d'une voire plusieurs EnOR, accompagné d'une baisse de la consommation énergétique.

Comment stocker l'énergie produite par les EnOR de manière à assurer une production d'électricité de manière continue et étendue (dans l'espace et le temps) est donc une question primordiale, dont nous allons aborder des éléments de réponse dans la partie suivante.

PHOTOVOLTAÏQUE



SOLAIRE

Potentiel de 633 000 EJ
(176 000 PWh) par an

THERMOSOLAIRE



EOLIENNE

1,5 % de l'énergie mondiale
Croissance rapide de 30 % par an



BIOMASSE

90 % PED
3 à 4 % PDEM
Sources : cultures, déchets industriels, microalgues



- Modulaire
- Peu coûteuse

- Faible impact environnemental
- Grand potentiel

- Forme = chaleur ↔ alternance avec les énergies fossiles

- Pollution sonore et visuelle (sur terre)
- Corrosion (en mer)
- Impact écologique peu connu

- Coût

- Efficacité faible (15 à 20 %)
- Fabrication ↔ éléments polluants et limités
- Recyclage

- Systèmes à développer

- Carburant ↔ transition facile
- Cycle carbone rapide (vs. énergies fossiles)

- Vitesse de croissance
- Production importante ↔ épuisement des sols, utilisation d'eau, perte de biodiversité

☆ Energies locales et irrégulières

- Corrosion
- Impact écologique peu connu
- Difficile à optimiser
- Coût

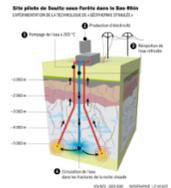
- Impact écologique peu connu
- Coût dépend de la source
- Risque fragilisation des sols

- Grande densité d'énergie

- Source constante
- Forme = chaleur ↔ alternance avec les énergies fossiles

- Faible quantité d'énergie par installation

- Site adapté nécessaire ↔ potentiel limité
- Forts bouleversements



Encore peu développée

Encore peu développée

MARÉMOTRICE



« MOULINS À EAU »

HYDRAULIQUE

17 % énergie mondiale
Potentiel estimé à 15 PWh par an



BARRAGES

- Faibles bouleversements
- Potentiel important

- Coût

- Quantité importante d'énergie

- Technologie mature

II. Solutions envisageables

1) Le rôle de la recherche

a) Cadre de la discussion

Une solution technologique à un problème n'est viable et ne répond à nos besoins que lorsqu'elle répond à trois impératifs, que l'on peut représenter schématiquement par des cercles :

- ◆ Le cercle du *possible*, qui concerne la conception d'une solution : il englobe tout ce qui peut exister dans notre vision des choses, c'est-à-dire tout ce qui est permis par ce que nous connaissons des lois physiques ;
- ◆ Le cercle du *savoir-faire*, qui concerne la mise en œuvre de la solution à partir de ce nous savons faire (ou nous avons découvert) ;
- ◆ Le cercle des *contraintes*, qui définit les conditions mêmes à remplir pour répondre au problème posé. Ce cercle comprend notamment toutes les exigences sociales, économiques, logistiques, etc. Il définit donc la viabilité de la solution trouvée.

La solution idéale à un problème donné se trouve donc à l'intersection de ces trois cercles : elle est possible, nous savons la réaliser, et elle est adaptée au contexte socio-économique.

b) Le rôle de la recherche

La recherche a pour but d'élargir au moins un des deux premiers cercles, soit en développant de nouvelles applications pratiques à partir des propriétés ou lois physiques connues, soit en élaborant de nouveaux concepts et procédés.

En simplifiant à l'extrême, la recherche dite *fondamentale* se préoccupe plutôt du cercle du *possible*. Elle cherche à mieux comprendre ce qui nous est encore inconnu, de manière à en dégager des tendances, des lois. Dans cette optique, l'étude de systèmes modèles est une étape souvent nécessaire. Ces systèmes ne présentent pas d'application pratique immédiate mais sont des « versions simplifiées » de systèmes réels et permettent leur modélisation. On peut citer par exemple l'étude des transferts couplés électron-proton (notés PCET, thème de recherche de l'équipe), processus intervenant dans de nombreux systèmes biologiques et dont la compréhension théorique pourrait apporter un regard neuf sur les problématiques de catalyse.

A l'inverse, la recherche dite *appliquée* se préoccupe plutôt du cercle du *savoir-faire* : en se basant sur ce qui est connu et sur un savoir-faire déjà existant, elle explore de nouveaux systèmes, de nouvelles molécules avec des applications plus immédiates. Pour être parfaitement efficace, elle ne peut s'affranchir du cercle des *contraintes* : une application n'a que peu d'intérêt à être conçue et mise en œuvre si elle n'est pas viable.

Il est important de noter qu'en réalité, l'activité des chercheurs se trouve souvent à l'intersection des deux, et que les deux approches sont rarement complètement dissociées.

Dans le cas du défi énergétique, nous nous trouvons aujourd'hui dans un cas où les « solutions » existantes n'en sont plus, puisque ce qui est possible et que nous savons faire (utilisation massive des énergies fossiles) ne permet plus de répondre aux exigences posées par la logistique (les stocks), la société et l'économie (tensions, coût) et la préservation de l'environnement (rejet de CO₂). Il appartient donc à la recherche d'étendre le premier et/ou le deuxième cercle, afin de proposer et de développer de nouveaux modèles et/ou systèmes permettant d'élaborer un panel de solutions au défi énergétique qui nous est présenté.

Les « pistes » suivies pour trouver cette (ou ces) solution(s) sont largement inspirées de l'étude des systèmes biologiques. Ces derniers ont été et sont encore largement étudiés et ont donné lieu à deux approches : l'une tendant à reproduire leur structure grâce à notre savoir-faire, appelée approche *biomimétique* (cercle du *savoir-faire*), la seconde visant plutôt à reproduire leur fonction grâce à la compréhension intime des mécanismes mis en jeu, dite approche *bioinspirée* (cercle du *possible*).

2) Les « nouvelles » approches

Ces approches ont pour objectif le transfert de l'énergie fournie par les EnOR (sous forme d'électricité ou de chaleur) à une espèce chimique, permettant la conversion de ces énergies sous forme de liaisons chimiques, afin de pouvoir la stocker et la transporter. L'espèce choisie comme vecteur d'énergie a dans cette approche un rôle de *carburant* identique à celui des combustibles fossiles.

a) Utilisation de piles ou de batteries

Nous allons ici rapidement évoquer le stockage de l'énergie sous forme de potentiel électrochimique dans des batteries, dont le principe est d'utiliser de l'électricité pour placer un ou

plusieurs couples d'oxydoréduction hors équilibre. Pour récupérer l'électricité « stockée », il suffit de connecter les deux demi-piles et le retour à l'équilibre donne lieu à un transfert d'électrons.

Cependant, cette solution est difficilement applicable au stockage massif d'énergie dont il est question car le développement d'accumulateurs de grande taille est très coûteux, peu efficace et polluant (présence d'acides et métaux lourds), tandis que les petits dispositifs (batteries au lithium), qui sont aujourd'hui très utilisés (électronique portable), ne sont pas adaptés à un usage industriel du fait d'un courant de décharge trop faible. Ils utilisent de plus des métaux rares et stratégiques qui limitent leur emploi à cette seule utilisation.

Le stockage de l'énergie sous forme de liaisons chimiques dans un carburant semble donc être la seule voie développable pour répondre aux contraintes posées.

b) Inspiration d'un système biologique : la photosynthèse

Stocker de l'énergie (en l'occurrence solaire) sous forme de liaisons chimiques est un « procédé » que les plantes utilisent depuis plusieurs millions d'années *via* la photosynthèse. Par un processus complexe comportant plusieurs étapes, les plantes utilisent de la lumière (soleil) et de l'eau pour synthétiser de l'ATP (adénosine-5'-triphosphate) et de la NADPH (nicotinamide adénine dinucléotide phosphate réduite) lors de la phase dite « claire ». Ces molécules sont ensuite utilisées pour synthétiser des composés organiques (sucres), *carburant* de l'organisme, à partir du CO_2 , lors de la phase dite « sombre ».³² On peut schématiser ce processus ainsi (*cf.* Figure I-1) :

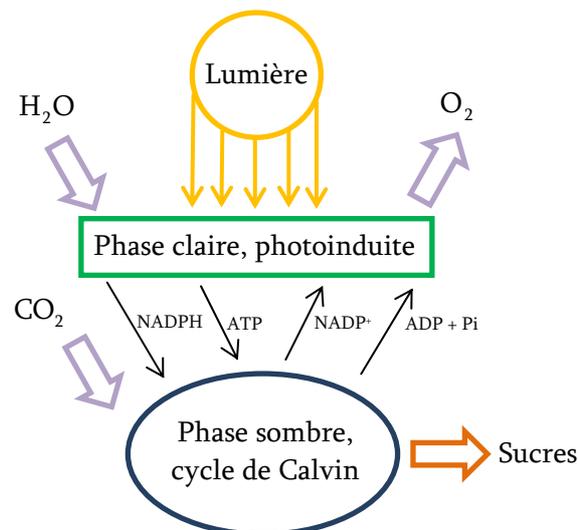


Figure I-1 : schéma du principe de la photosynthèse.

S'inspirer de ce système, que ce soit d'un point de vue structural (copier les enzymes et molécules qui interviennent), ou conceptuel (utiliser une source d'énergie pour oxyder l'eau et

réduire le CO₂ en « *carburant* », est tentant car les substrats utilisés (H₂O et CO₂) sont abondants, et les produits (déchets pour la plante) sont valorisables. Dans notre cas, nous retiendrons de ce système l'idée de stocker de l'énergie sous forme chimique en réduisant le CO₂ en « *carburant* ». La conception d'un photosystème artificiel est évidemment plus complexe car il suppose de coupler cette réduction à l'oxydation de l'eau, ce qui fait l'objet de nombreuses recherches, mais que nous n'évoquerons pas ici. Certains ont également envisagé d'utiliser le même principe pour réduire, non pas le CO₂, mais les protons afin de produire du dihydrogène. Nous en discuterons brièvement dans le paragraphe suivant, avant de revenir à la transformation du CO₂.

c) Utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique

Nous ne décrivons pas ici en détails les systèmes existants pour réduire les protons en dihydrogène, qui sont traités dans de nombreuses revues.³³⁻³⁸ Nous nous contenterons d'un rapide rappel des systèmes les plus efficaces pour produire du H₂ à partir de l'eau par électrolyse, avant d'évoquer les avantages et inconvénients qu'il y a à utiliser H₂ comme *carburant*.

La technologie permettant de réduire l'eau en H₂ à l'aide d'électricité est relativement mature. Il existe trois principaux procédés industriels d'électrolyse de l'eau :

- *électrolyseurs alcalins* : la cathode est composée de nickel recouvert de platine, l'anode d'oxyde métallique (Ni ou Cu) recouvert de manganèse, tungstène ou ruthénium et l'électrolyte est une solution aqueuse à 30 % en masse de soude ou de potasse. Ces électrolyseurs sont efficaces (50 à 60 % de rendement en H₂) et présentent des densités de courant relativement importantes (100 à 300 mA cm⁻²).

- *PEM electrolyzer* : « *Proton Exchange Membranes electrolyzer* » ou « électrolyseur à membrane échangeuse de protons ». Les électrodes sont le plus souvent du noir de platine, de l'iridium, du ruthénium ou du rhodium, et l'électrolyte est une membrane en polymère Nafion. Ces électrolyseurs sont eux aussi efficaces (55 à 70 %), présentent de très grandes densités de courant (> 1600 mA cm⁻²) et l'électrolyte solide offre en outre l'avantage de ne pas être corrosif, ce qui augmente la durée de vie de la cellule.

- *SOEC electrolyzer* : « *Solide Oxyde Electrolysis Cell* » ou « cellule d'électrolyse à oxydes solides », qui fonctionnent à plus haute température, ce qui permet de réduire les surtensions aux électrodes mais peut diminuer l'efficacité, et dont la conception est plus coûteuse.³⁹

Ces cellules sont donc efficaces et délivrent un courant important. Cependant, leurs électrodes sont composées d'éléments rares, coûteux et parfois toxiques. Un axe de recherche en plein développement est la mise au point de systèmes catalytiques mettant en œuvre des métaux plus abondants et moins chers. Par exemple, des alliages binaires Ni-Mo ou Ni-Co, ainsi qu'un système ternaire Ni-Mo-Fe ont montré une activité catalytique intéressante.⁴⁰ Des complexes métalliques à base de fer et de soufre, cherchant à mimer la structure de l'enzyme hydrogénase, couplés à des semi-conducteurs et des donneurs de protons, ont également montré une activité catalytique importante.⁴¹

Le principal avantage d'utiliser H₂ comme carburant réside dans la maturité des cellules d'électrolyse, mais son utilisation comporte de nombreux inconvénients :

- H₂ possède une faible densité énergétique (1810 kJ L⁻¹ contre 32 000 pour l'essence et 15 800 pour le méthanol) ;²⁸
- H₂ doit être produit pur et isolé de l'air car le mélange H₂ + O₂ est explosif. La cellule d'électrolyse produisant O₂ à l'anode, cela signifie que la conception de la cellule d'électrolyse inclut la séparation des gaz (on notera cependant qu'il existe des systèmes donnant du H₂ pur à plus de 99,98 %) ;⁴²
- Par ailleurs, en raison du mélange explosif qu'il forme avec O₂, H₂ est un gaz dangereux à stocker et à transporter, en particulier sous haute pression, ce qui limite son utilisation à large échelle et son applicabilité à différentes formes de consommation.

d) Utilisation du dioxyde de carbone comme vecteur énergétique

Si l'on s'inspire au plus près de la photosynthèse, l'autre piste pour stocker l'énergie dans un *carburant* est de réduire le dioxyde de carbone.

i. Avantages de la réduction du dioxyde de carbone

Les avantages de cette approche sont nombreux :

- CO₂ est un gaz inerte du fait de sa grande stabilité, et peut donc facilement être comprimé et transporté sans danger particulier ;
- CO₂ est produit en grande quantité par certaines industries ; c'est d'ailleurs un enjeu de la transition énergétique que d'en réduire les émissions. Il s'agit donc pour le moment d'un déchet industriel, qui plus est polluant. Le valoriser en le transformant aurait donc un double effet positif : limiter son accumulation dans l'atmosphère et valoriser un déchet.

- CO₂ est une source de « brique C₁ » pour la synthèse de molécules, et les produits de réduction possibles sont nombreux, selon le degré de réduction atteint : CO, CH₄, HCOOH, CH₂O ou CH₃OH par exemple, avec donc la possibilité d'obtenir différents vecteurs énergétiques (liquides, gazeux) ou produits de base pour l'industrie ;
- Cette solution permettrait également de conserver les infrastructures existantes, en couplant à chaque usine productrice d'électricité un centre de récupération, séparation et réduction du CO₂ produit ;
- Enfin, dans la mesure où le CO₂ émis lors de la combustion du *carburant* est le CO₂ utilisé pour le synthétiser, on obtient un *carburant* « neutre en carbone », c'est-à-dire dont l'utilisation ne cause pas d'accumulation de CO₂ dans l'atmosphère.

Le CO₂ semble donc être un vecteur d'énergie prometteur. Son utilisation pour la synthèse d'un carburant suppose néanmoins la résolution d'un certain nombre de difficultés.

ii. Les inconvénients et défis à relever

Les inconvénients et difficultés de la réduction du CO₂ découlent de ce qui le rend aussi intéressant. La stabilité de CO₂ tient au fait qu'il constitue l'état le plus oxydé du carbone, ce qui le rend particulièrement difficile à réduire. Dans la plupart des cas, la diversité des produits de réduction possibles suppose en contrepartie une haute sélectivité du processus de réduction, ou la mise en place d'une étape de séparation, ce qui peut diminuer son efficacité et augmenter son coût. Enfin se pose la question de sa capture et/ou de sa séparation des autres gaz présents dans l'atmosphère. La présence d'O₂ ou d'H₂O, notamment, est en général en contradiction avec les conditions de réduction requises par les procédés actuels. Cette étape produit également une augmentation du coût (énergétique et économique) du processus.

iii. Ce qui est déjà mis en place

Aujourd'hui, la demande mondiale par an en CO₂ est de l'ordre de 200 Mt, soit 0,6 % des 34 Gt émises. 110 Mt sont utilisées pour la synthèse de produits chimiques, majoritairement de l'urée (par réaction de CO₂ avec de l'ammoniac, utilisée principalement en tant qu'engrais), de l'acide salicylique et des carbonates.⁴³

iv. Valorisation par réaction thermique

Une autre piste suivie pour la valorisation du CO₂ est son hydrogénation à haute température et haute pression. Ce système n'est intéressant d'un point de vue écologique que si l'hydrogène et la

chaleur nécessaires sont obtenus *via* une énergie renouvelable. On peut citer par exemple l'utilisation de fours solaires. Ce procédé peut s'avérer intéressant mais sa viabilité n'a pas encore été prouvée. En particulier, les réactions à haute température dans un environnement oxydant (O_2) sont complexes à mettre en œuvre et à maîtriser, et la question de la séparation des produits se pose également. Enfin, son adaptabilité à l'échelle de la demande mondiale en énergie est difficile à évaluer.

Dans la suite de la discussion, on se concentrera donc plus particulièrement sur la réduction du CO_2 comme voie à suivre pour sa transformation en carburant.

3) Considérations cinétiques et thermodynamiques

a) Potentiels et enthalpies libres standards

La première approche que nous considérerons pour réduire CO_2 est une approche électrochimique. Par conséquent, et dans l'ensemble de ce manuscrit, nous utiliserons préférentiellement la notion de *potentiel* E d'un couple et de différence de potentiel ΔE d'une réaction pour quantifier l'énergie nécessaire aux réactions envisagées. La relation $\Delta_r G(T) = -nF\Delta E(T)$ relie cette grandeur à l'enthalpie libre de réaction, notion habituellement utilisée (avec n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction et F la constante de Faraday). Dans les conditions standards (solution infiniment diluée, $pH = 0$, $P = 1$ bar et $C^\circ = 1$ mol L^{-1} pour tous les solutés) on parlera de *potentiel standard*, noté E^0 et, si le pH est différent de 0, de *potentiel standard apparent* noté $E^{0'}$.

b) Thermodynamique « contre » cinétique

Comme nous l'avons vu précédemment, une des principales difficultés pour réduire CO_2 est sa grande stabilité. Le potentiel standard apparent (à $pH = 7$) de la réduction à un électron de CO_2 en $CO_2^{\bullet-}$ est de $-1,90$ V *vs.* ENH dans l'eau et de $-1,97$ V *vs.* ENH dans le DMF. Ce potentiel est particulièrement négatif, et traduit le fait qu'il faut apporter beaucoup d'énergie pour réduire CO_2 . Cette réaction suppose notamment une énergie de réorganisation élevée, due au changement de géométrie important entre la molécule de CO_2 , linéaire, et $CO_2^{\bullet-}$, qui est coudée.

Si l'on considère maintenant les différents potentiels standards apparents de réduction du CO_2 (*cf.* Tableau I-1), on constate que ceux-ci sont d'autant moins négatifs que la réaction fait intervenir un grand nombre d'électrons, et donc de protons :

Produit de la réaction	Equation de la réaction	E° (pH = 7) vs. ENH	E° (pH = 7) vs. ECS ⁴⁴
<i>Intermédiaire instable</i>	$CO_2 + e^- = CO_2^{\bullet-}$	- 1,90	- 2,14
<i>Acide formique / ion formiate</i>	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- = HCOOH$	- 0,61	- 0,85
<i>Monoxyde de carbone</i>	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- = CO + H_2O$	- 0,53	- 0,77
<i>Acide oxalique / ion oxalate</i>	$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2C_2O_4$	- 0,49	- 0,73
<i>Formaldéhyde</i>	$CO_2 + 4H^+ + 4e^- = HCHO + H_2O$	- 0,48	- 0,72
<i>Méthanol</i>	$CO_2 + 6H^+ + 6e^- = CH_3OH + H_2O$	- 0,38	- 0,62
<i>Méthane</i>	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- = CH_4 + 2H_2O$	- 0,24	- 0,48

 Tableau I-1 : potentiels standards apparents des réactions de réduction du CO₂

Lorsqu'un transfert d'électron est accompagné, dans le même acte élémentaire, d'un transfert de proton, on parle de *transfert couplé électron - proton* (PCET). Le proton et l'électron ne sont pas forcément transférés au même accepteur, et les deux transferts peuvent se produire en deux étapes successives, faisant intervenir un intermédiaire réactionnel : on parle alors de *mécanisme séquentiel*. Deux types de mécanisme séquentiel sont possibles : transfert de proton puis d'électron, noté PTET (en vert sur la figure I-2 ci-dessous) ; ou d'électron puis de proton, noté ETPT (en bleu). Si les deux transferts s'effectuent en une seule étape, on parle de *mécanisme concerté*, noté CPET (en orange).

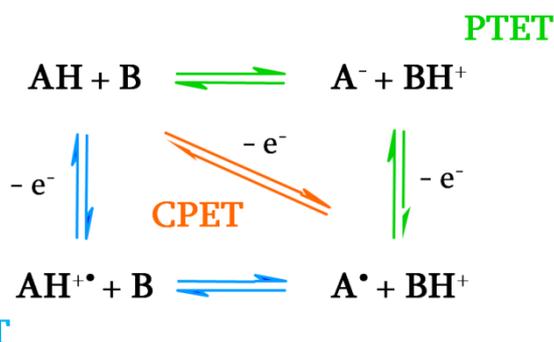


Figure I-2 : schéma des trois voies possibles pour un transfert couplé électron - proton.

D'un point de vue thermodynamique, les réactions impliquant le transfert de plusieurs électrons et protons sont plus favorables (potentiels moins négatifs). En revanche, le transfert d'un nombre important de ces particules est défavorable cinétiquement parlant, et peut devenir limitant. Lors d'une réaction en milieu homogène, cela se traduit par une constante cinétique faible. Si la réaction s'effectue à une électrode, on observe par ailleurs une densité de courant nulle même lorsque le potentiel appliqué est égal au potentiel standard de la réaction. Ceci est dû au fait que, même si la réaction dans son ensemble est « plus favorable » thermodynamiquement que la

réduction monoélectronique, elle peut comporter des étapes dont les intermédiaires ou états de transition sont hauts en énergie et impliquent des changements de géométrie importants.

Le potentiel à appliquer pour observer la réaction est alors supérieur (en valeur absolue) au potentiel standard de la réaction. La différence entre les deux est appelée *surtension*, notée η , et traduit donc un « blocage » cinétique. Elle est définie ainsi :

$$\eta = |\text{potentiel appliqué} - \text{potentiel standard de la transformation}|$$

Notons qu'il s'agit ici d'arguments cinétiques et non thermodynamiques. On peut alors envisager l'utilisation d'un catalyseur : en effet, si celui-ci ne participe pas à l'équation-bilan (la valeur de la constante d'équilibre n'est donc pas modifiée), il peut en revanche influencer l'aspect cinétique de la réaction en stabilisant les états de transition, en facilitant les changements de géométrie et/ou en coordonnant le CO₂. Ceci provoque alors une diminution de la surtension et donc de l'énergie à fournir. Il apparaît alors que le choix du catalyseur est un paramètre clé dans cette stratégie de réduction du CO₂.

Si nous reprenons la modélisation par les trois cercles, alors la recherche peut prétendre à élargir le cercle du *possible*, c'est-à-dire à mieux comprendre les paramètres conditionnant une catalyse efficace, par exemple le lien entre structure et activité du catalyseur. La recherche peut également élargir le cercle du *faisable*, par la synthèse de nouveaux catalyseurs, plus efficaces et mieux adaptés. Il est évident que ces approches sont complémentaires et doivent fonctionner de concert. De plus, pour que le catalyseur permette de résoudre le défi énergétique posé, il doit également appartenir au cercle des *contraintes* liées à sa future utilisation : permettre un stockage de l'électricité issue des EnOR, et ce à l'échelle mondiale. Cela suppose un certain nombre de propriétés, dont nous allons maintenant discuter.

4) Les critères à considérer

a) Propriétés catalytiques

Il est évident que le catalyseur « idéal » doit en priorité être un « bon » catalyseur. Mais la définition d'un « bon » catalyseur peut varier et les caractéristiques à considérer ne sont pas aisément définies.

Le premier de ces critères est le potentiel appliqué le moins négatif auquel la réduction de CO₂ s'effectue de manière significative, c'est-à-dire, à une électrode, la surtension la moins grande possible (ultimement nulle). De plus, comme nous l'avons déjà vu, le catalyseur ne participe pas à

la réaction. Il en résulte que - sauf s'il y a dégradation ou empoisonnement du catalyseur - celui-ci peut accélérer la réaction un grand nombre de fois. Ceci est primordial, car le catalyseur peut alors être introduit en large défaut par rapport aux réactifs, diminuant ainsi son coût économique et environnemental.

On appelle *nombre de cycles*, noté TON (*turnover number*), d'un catalyseur par rapport à un produit donné la quantité de matière du produit obtenue lorsque le catalyseur est complètement dégradé divisée par la quantité de matière de catalyseur introduite :

$$\text{TON} = \frac{\text{nombre maximum de moles formées du produit recherché}}{\text{nombre de moles de catalyseur introduit}}$$

Le TON ainsi défini est mesurable expérimentalement. Cependant, cette définition ne rend compte ni des propriétés intrinsèques du catalyseur ni de la vitesse avec laquelle il catalyse la réaction.

On définit alors la *fréquence de cycle*, notée TOF (*turnover frequency*). On définit dans un premier temps la TOF apparente, calculée expérimentalement, de la manière suivante :

$$\text{TOF}_{\text{apparente}} = \text{TON par unité de temps} = \frac{\text{TON mesuré pendant l'intervalle de temps } \Delta t}{\Delta t}$$

qui permet de s'affranchir du temps de mesure, et donc de caractériser la vitesse de catalyse. Cependant, cette définition ne rend toujours pas compte des propriétés intrinsèques du catalyseur, car des phénomènes d'inhibition ou de dégradation peuvent se produire pendant le temps Δt considéré. Des études menées dans l'équipe en catalyse électrochimique ont alors permis de définir une relation entre $\log(\text{TOF})$ et la surtension appliquée η qui rend compte des propriétés catalytiques intrinsèques du catalyseur. Les meilleurs catalyseurs sont alors ceux dont la TOF est la plus grande possible pour une surtension la plus faible possible.⁴⁵ En revanche, établir cette relation nécessite d'une part de connaître le mécanisme de la catalyse et la constante de vitesse de l'étape cinétiquement déterminante, et d'autre part que le catalyseur soit stable et que seules les molécules de catalyseur actives soient prises en compte (par exemple, en électrochimie, celles présentes dans la couche de réaction, qui dépend de la vitesse de la réaction).

Selon que l'on s'intéresse à une catalyse électrochimique ou photochimique, on peut également définir respectivement l'*efficacité faradique*, notée FE :

$$\text{FE} = \frac{\text{nombre de moles formées de produit} \times \text{nombre d'électrons nécessaires à la réduction}}{\text{nombre d'électrons transférés}}$$

ou le *rendement quantique* photochimique noté Φ :

$$\Phi = \frac{\text{nombre de moles formées de } \textit{produit} \times \text{nombre d'électrons nécessaires à la réduction}}{\text{nombre de } \textit{photons} \text{ absorbés}}$$

qui quantifie l'efficacité de conversion d'une énergie (électrique, solaire) dans une autre (liaisons chimiques).

Enfin, on peut définir la *sélectivité catalytique*, notée CS, ainsi :

$$CS = \frac{\text{nombre de moles formées du } \textit{produit} \text{ recherché}}{\text{nombre de moles de } \textit{tous les produits formés}}$$

En général, meilleure est la sélectivité, meilleur est le catalyseur, car la formation de plusieurs produits de réduction implique non seulement une étape de séparation, mais aussi une efficacité plus faible pour chaque produit. Cependant, le mélange de CO et de H₂ dans des proportions 1 : 3, appelé *syngas* (gaz de synthèse), peut être converti en hydrocarbures par le procédé Fisher-Tropsch selon l'équation générale : $(2n+1) \text{ H}_2 + n \text{ CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{ H}_2\text{O}$. C'est notamment la possibilité de l'utiliser dans ce procédé qui rend l'obtention de CO à partir de CO₂ particulièrement intéressante.

Un catalyseur est donc d'autant plus performant qu'il possède une η faible, un TON et une TOF élevés, une bonne FE (ou Φ) et, sauf exception, une CS élevée.

b) Autres critères

Outre ses propriétés catalytiques, un « bon » catalyseur doit appartenir au troisième cercle (des contraintes), c'est-à-dire respecter un certain nombre de *contraintes* économiques et environnementales : être abondant, peu cher et simple de fabrication ou de synthèse, peu ou pas polluant, de façon à pouvoir être utilisé à grande échelle. Pour encore améliorer son coût et son empreinte écologique, il convient également qu'il soit robuste (ou qu'il « s'auto-répare »), pour limiter sa consommation et son renouvellement.

*Nous allons maintenant nous intéresser au premier type de catalyse possible, la **catalyse électrochimique**, qui représente la façon la plus immédiate de stocker de l'électricité sous forme de carburant, puisque l'énergie nécessaire à la réaction est directement et entièrement apportée sous forme d'électricité.*

III. Catalyse électrochimique

1) Principe

Nous appellerons dans ce travail *catalyse électrochimique* un ensemble de systèmes dans lesquels l'énergie nécessaire pour réduire le CO₂ est apportée par des électrons, eux-mêmes fournis par une électrode à un potentiel donné. On distingue alors deux cas de figure (cf. Figure I-3) :

- le matériau de l'électrode est directement impliqué dans la catalyse et la surface de l'électrode joue donc le rôle de catalyseur. On parlera dans ce cas d'*électrocatalyse*.
- l'électrode transfère les électrons à un catalyseur moléculaire qui peut être soit en solution, soit greffé sur l'électrode. On parlera dans ce cas de *catalyse électrochimique moléculaire*, respectivement *homogène* et *hétérogène*.

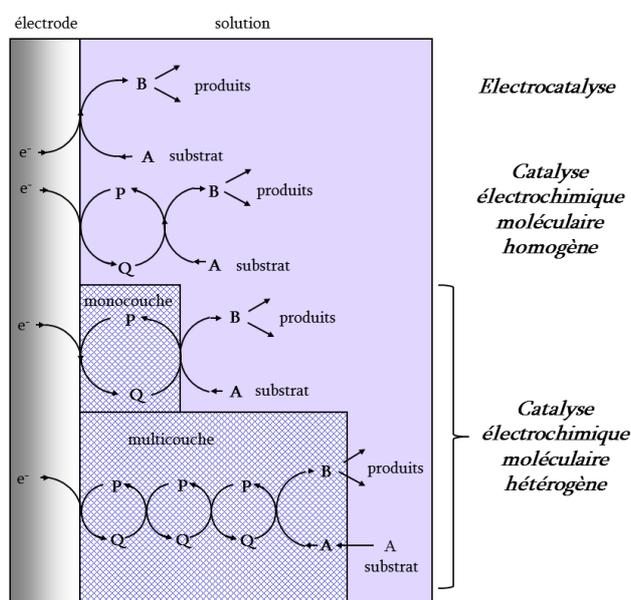


Figure I-3 : schéma des différents types de catalyse électrochimique.⁴⁶

Pour des raisons de concision, nous ne traiterons dans la suite de ce travail que de *catalyse électrochimique moléculaire*. De nombreux travaux ont été menés sur l'électrocatalyse de la réduction du CO₂.⁴⁷⁻⁵⁷ Quel que soit le métal ou le milieu considéré, la conclusion est globalement la même : la répartition des produits obtenus dépend de nombreux paramètres, en particulier des propriétés de surface de l'électrode (orientation du cristal, existence de défauts, etc.), ce qui rend la détermination d'un mécanisme général difficile. De plus, les métaux présentent d'autres inconvénients, comme des surtensions souvent hautes et une faible sélectivité.

2) Catalyse électrochimique moléculaire

Une autre approche pour réduire le CO₂ est d'utiliser non plus directement l'électrode mais un catalyseur moléculaire, en solution : *catalyse électrochimique moléculaire homogène*, ou greffé sur l'électrode : *catalyse électrochimique moléculaire hétérogène*. Dans la plupart des systèmes étudiés, le catalyseur moléculaire est un complexe métallique comportant un ou plusieurs centres métalliques. On parlera alors de *complexe moléculaire*.

L'intérêt est que, lorsque le complexe se trouve à un potentiel suffisamment réducteur, une interaction se crée avec le CO₂. Cette dernière, si elle est suffisamment forte, implique que le transfert d'électron s'effectue par *sphère interne* (*innersphere*), voire qu'il y a formation d'un *adduit* entre la forme active du catalyseur moléculaire^c et le substrat (CO₂), et donc que le complexe moléculaire permet non seulement un transfert d'électron mais joue un rôle dans les étapes de rupture de liaison et/ou de transfert de proton. Ce type d'interaction favorise la catalyse en abaissant l'énergie d'activation. Les profils d'énergie potentielle dans les trois cas (sphère externe,^d sphère interne ou formation d'un adduit) sont schématisés ci-dessous :

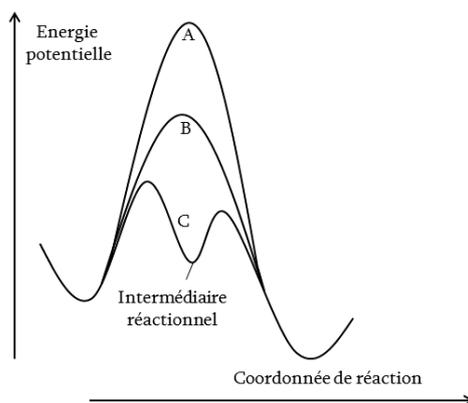


Figure I-4 : schéma des profils d'intensité potentielle dans le cas d'un transfert d'électron (A) par sphère externe, (B) par sphère interne et (C) avec formation d'adduit (intermédiaire réactionnel).⁴⁶

Cette stabilisation de l'état de transition peut se faire, par exemple, *via* une diminution de l'énergie de réorganisation grâce à la coordination du CO₂ sur le centre métallique du complexe. Le CO₂ possède deux atomes d'oxygène nucléophiles et un atome de carbone électrophile, comme représenté sur la figure I-5 ci-dessous :

^c On appelle *forme active du complexe* la forme qui se lie effectivement au CO₂, qui peut être différente de la forme sous lequel le complexe est introduit (état d'oxydation différent, échange de ligands, adsorption à l'électrode).

^d Un mécanisme par *sphère externe* suppose une réaction d'oxydoréduction entre le complexe moléculaire et le substrat, sans création ni rupture de liaison. L'énergie d'activation est donc élevée.

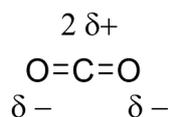


Figure I-5 : structure et polarisation du CO₂.

Il peut donc se coordonner de différentes manières au(x) centre(s) métallique(s) d'un complexe moléculaire :

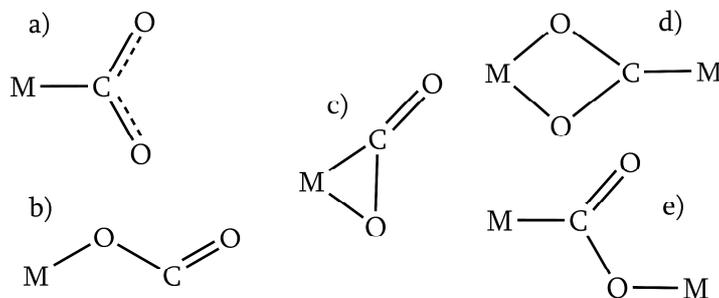


Figure I-6 : différents modes de coordination du CO₂ à un seul (a, b et c) ou plusieurs (d et e) centre(s) métallique(s).⁵⁸

Selon le mode de coordination, mais également selon la densité électronique de l'adduit et le mode d'assistance par les ligands pour la rupture de liaison C-O, le catalyseur est plus ou moins efficace et sélectif. Ces propriétés du complexe moléculaire, qui influent sur sa qualité en tant que catalyseur moléculaire, sont déterminées par le choix du centre métallique, le nombre et le type de ligands, ainsi que leur(s) substituant(s). Les multiples combinaisons donnent lieu à une infinité de catalyseurs possibles. Un objectif est donc d'élucider les mécanismes mis en jeu afin de prévoir la structure du catalyseur le plus efficace possible (cercle du *possible*), et de synthétiser ce catalyseur (cercle du *faisable*), éventuellement *via* des catalyseurs plus simples servant de « modèles », car tester l'ensemble des complexes possibles n'est ni envisageable ni efficace. Certains critères peuvent aider à la sélection des complexes à privilégier :⁴⁶

- La cinétique de réaction du complexe avec la molécule d'intérêt (ici le CO₂) doit être la plus rapide possible. La formation de l'adduit sera d'autant plus rapide que l'adduit formé est stable (car alors l'énergie d'activation sera d'autant moins élevée, *cf.* Figure I-4) ;
- Le potentiel thermodynamique du complexe moléculaire doit être le plus proche possible de celui de la réaction catalysée ;

- L'adduit de la forme active du complexe avec le CO₂ (intermédiaire réactionnel) doit être suffisamment stable pour permettre une vitesse de transfert électronique importante, mais suffisamment instable pour que l'énergie d'activation à fournir pour poursuivre la réaction (formation des produits par coupure de liaison, régénération du catalyseur) ne soit pas trop élevée (principe de Sabatier).^e

De nombreux ligands ont été synthétisés et testés dans cette optique. Suivant l'exemple des travaux de Savéant⁴⁶ et Krebs et coll.,⁵⁹ nous les classerons en trois catégories, basées sur la nature des ligands. Les références citées ci-dessous sont largement tirées de revues.^{46,55,59-61}

a) Ligands de type polypyridyle

i. Avec le rhénium (Re)

En 1984, Lehn et coll. montrent que *fac*-Re(bpy)(CO)₃Cl^f est capable de catalyser la réduction sélective de CO₂ en CO à un potentiel de - 1,49 V *vs.* ECS et avec une efficacité faradique de 98 %, pour une TOF de 21,4 h⁻¹. Le choix des ligands n'est pas anodin : les ligands polypyridyles et carbonyles sont choisis car ils possèdent des orbitales π* proches en énergie des orbitales *d* antiliantes du métal (Re), ce qui permet au complexe « d'accumuler » les électrons au lieu de se dissocier.⁶² Par ailleurs, le choix du rhénium est motivé par le fait que sa forme active Re(bpy)(CO)₃[•] est suffisamment pauvre en électrons pour permettre la coordination de CO₂ au lieu de dimériser, mais suffisamment riche pour coordiner et réduire CO₂ en CO₂^{•-} (contrairement aux complexes Mn(bpy)(CO)₃Cl par exemple, où la délocalisation très forte des électrons π diminue trop fortement la densité électronique du métal).⁶³

Par ailleurs, Lehn et coll. ont montré que l'addition d'eau diminuait la sélectivité envers CO mais augmentait la constante de vitesse de la catalyse.⁶⁴ Un mécanisme a alors été proposé par Lau et coll.⁶⁵ pour expliquer ces observations. D'autres acides ont également été testés. Suite à cela, de nombreuses études ont été menées, à la fois pour tenter de déterminer le mécanisme et pour discerner de meilleurs catalyseurs.

^e Principe qualitatif établi par Paul Sabatier, stipulant que les interactions entre un catalyseur et son substrat ne doivent être ni trop faibles, pour que les deux puissent interagir de manière efficace ; ni trop fortes, sinon la réaction reste bloquée au niveau de l'adduit.

^f Pour des raisons de lisibilité, on ne précisera la stéréochimie des complexes de type Re(bpy)(CO)₃Cl (et dérivés) que si elle est différente de *fac*.

Concernant le mécanisme (*cf.* Figure I-7), le point remarquable est que $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3^{\bullet}$ et $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3^-$ sont tous deux capables de catalyser la réduction de CO_2 dans l'ACN, alors que par exemple $\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ n'est actif que sous la forme radicalaire $[\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3]^{\bullet}$. Cela est dû au fait que la réduction de $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]^{\bullet}$ en $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$ passe par la formation de $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{ACN})]^{\bullet}$, ce qui ne serait pas possible pour $\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$, du fait de la plus grande basicité du ligand $\text{dmbpy}^{\bullet-}$ par rapport à $\text{bpy}^{\bullet-}$.⁶³

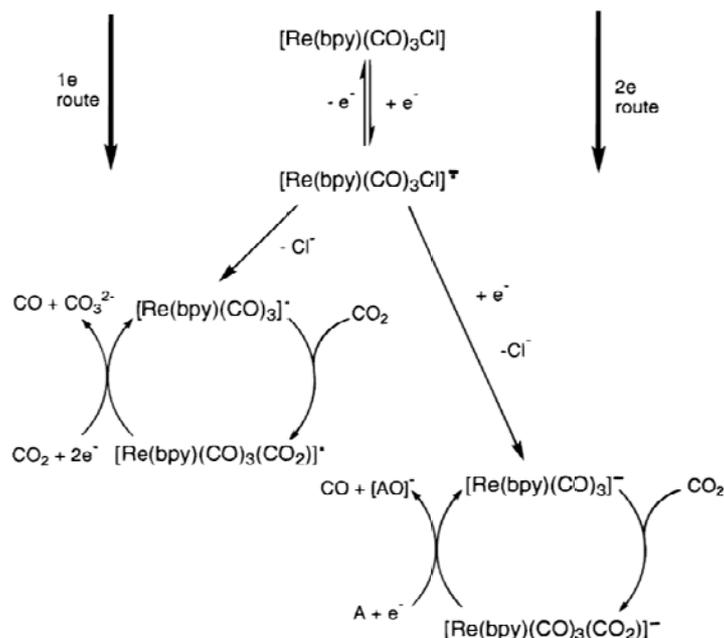


Figure I-7 : schéma du mécanisme de la réduction du CO_2 par $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$.⁶³

De nombreux autres complexes dérivés de celui de l'équipe de Lehn ont été testés. Ils diffèrent : par le ligand axial (Br , CF_3SO_3^- ou ACN à la place du Cl);⁶³ par la nature des ligands polypyridyles (dmbpy , ptpy , vbpy à la place de bpy , *cf.* Figure I-8) et par les conditions expérimentales (ajout d'eau ou d'acide, changement de solvant, d'électrolyte).⁶⁵ Ces modifications ont permis de catalyser la réaction à des potentiels compris entre $-1,5 \text{ V}$ et $-1,85 \text{ V vs. ECS}$, d'observer des TON pour CO allant jusqu'à 90, et d'obtenir des produits de réduction variés (dont HCOO^-) mais pas toujours de manière sélective (*cf.* Tableau 2 de la référence [56]).

Plus récemment, Kubiak et coll., ont repris ce système et testé cinq complexes différents, dont $\text{Re}(\text{bpy}^t\text{Bu})(\text{CO})_3\text{Cl}$, qui s'est révélé particulièrement efficace (à $E_{\text{appliqué}} = -1,85 \text{ V vs. ECS}$, $k_{\text{cat}} = 1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et sélectif ($\text{CS pour CO} = 99 \pm 2 \%$).⁶⁶

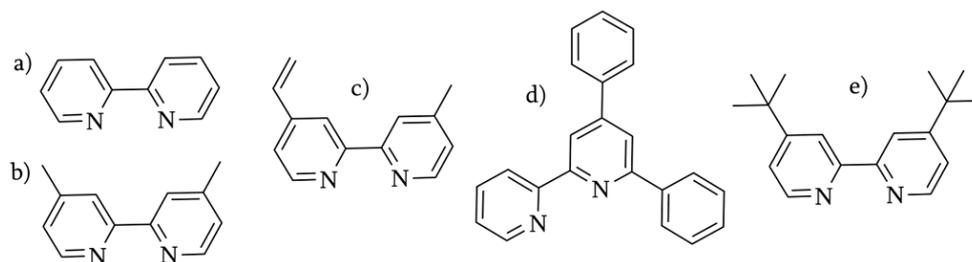


Figure I-8 : schéma des ligands (a) *bpy*, (b) *dmbpy*, (c) *ptpy*, (d) *vbpy*, (e) *bpy*-*t*Bu.

L'utilisation de ces complexes en milieux aqueux est une perspective intéressante, mais dans la majorité des systèmes, la réduction des protons est fortement compétitive avec celle de CO₂. Des travaux portant sur des systèmes moléculaires hétérogènes, où le catalyseur moléculaire est encapsulé dans une matrice de polymères hydrophobes, ont été menés et reportent des potentiels remarquablement peu négatifs, notamment en milieux aqueux (- 0,75 V vs. ECS) mais la catalyse est alors peu sélective (48 % pour HCOO⁻, 28,5 % pour CO).⁶⁷

Les catalyseurs moléculaires à base de rhénium ont l'avantage de présenter une très bonne sélectivité (en milieu non aqueux) et une bonne efficacité faradique. De plus, la présence de ligands polypyridyles les rend utilisables en catalyse photo- ou photoélectro-chimique (*cf.* Chapitres II et III). Cependant, les surtensions nécessaires restent dans certains cas particulièrement élevées, et le rhénium est un métal rare et cher (2175 euros le kg en 2014).

ii. Avec d'autres métaux

Outre les complexes dérivés de Re(*bpy*)(CO)₃Cl, de nombreux complexes comprenant des ligands de type polypyridyle avec de nombreux centres métalliques différents ont été testés. Parmi les plus étudiés se trouvent Ru(*bpy*)₂(CO)₂Cl₂ et ses dérivés, dans des milieux organique⁶⁸⁻⁷⁰ ou aqueux, dans lesquels l'espèce catalytique est en réalité un film de polymère [Ru⁰(*bpy*)(CO)₂]_n qui permet la réduction sélective en CO ou HCOOH selon la nature du ligand diimine.⁷¹⁻⁷³ D'autres complexes du même type, avec des métaux et des ligands différents, ont également été étudiés⁷⁴⁻⁸⁰ dont certains récemment : Mn(*bpy*)(CO)₃Br.⁸¹⁻⁸² Ce dernier exemple est intéressant car à la différence de Ru, Mn est un métal relativement peu cher et abondant.

b) Ligands de type phosphine

Le deuxième type de complexes connu pour catalyser la réduction du CO₂ est celui où les ligands sont de type diphosphine. Le premier exemple reporté est celui de Rh(diphos)₂Cl.⁸³ Une étude poussée a ensuite montré que seuls les complexes de Pd avec un ligand triphosphine catalysent efficacement la réaction de réduction du CO₂.⁸⁴⁻⁸⁸ Ces catalyseurs présentent des

surtensions faibles, mais des TON et des FE faibles également. De plus, la formation de dimère inhibe leur activité catalytique. Des complexes bi- ou tri-métallique (Ru, Ni, Cu) de ce type ont également été étudiés par plusieurs équipes.⁸⁹⁻⁹⁴ Il a été montré que dans la plupart des cas plusieurs centres métalliques interviennent dans la catalyse et que les catalyseurs polynucléaires sont plus performants et plus robustes que leur équivalent mononucléaire.

c) Ligands de type macrocyle

i. *Cyclam*

Les catalyseurs moléculaires de type Ni(cyclam) ont motivé de nombreuses études.⁹⁵ Ils montrent de grandes FE pour un potentiel appliqué peu négatif, des TON et TOF envers CO de l'ordre de 100 et de 30 h⁻¹, et surtout une très grande sélectivité envers la formation de CO, même en milieu aqueux et à des pH acides.⁹⁶⁻⁹⁹ Néanmoins, ces complexes doivent être adsorbés sur mercure, métal très toxique, pour que les densités de courant soient significatives, ce qui limite leur applicabilité.¹⁰⁰⁻¹⁰³

ii. *Porphyrines*

En 1988, Savéant et coll. rapportèrent la catalyse de réduction de CO₂ par des porphyrines de fer dont FeTPPCl (*cf.* Figure I-9).¹⁰⁴

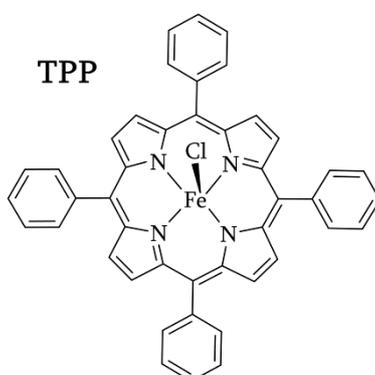


Figure I-9 : schéma de FeTPPCl.

FeTPPCl est caractérisée par voltammétrie cyclique (CV) et présente trois vagues correspondant à trois transferts monoélectroniques rapides et réversibles (*cf.* Figure I-10), représentant les réductions de Fe^{III}TPPCl en Fe^{II}TPP, puis en [Fe^ITPP]⁻ et enfin en [Fe⁰TPP]²⁻ ("0" : degré d'oxydation formel du centre métallique signifiant que l'électron peut être localisé sur le fer, ou sur le cycle porphyrinique, ou sur les deux).

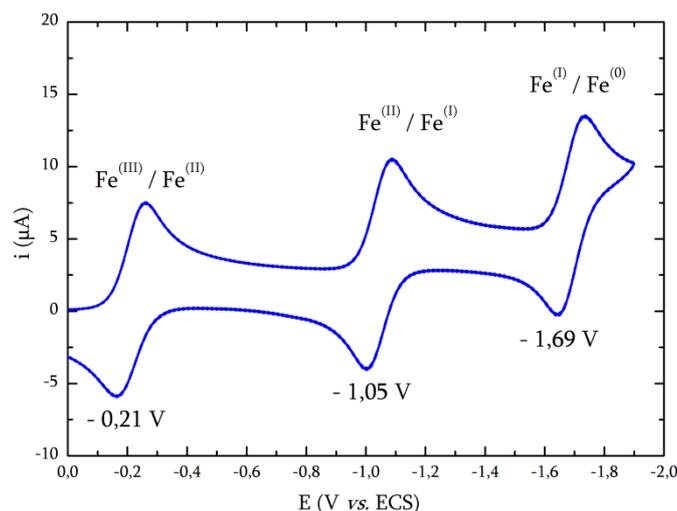


Figure I-10 : voltammogramme de $FeTPPcI$ sous argon (DMF, tBu_4NPF_6 0,1 M sur C, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$).

Ces études ont montré que sous addition de CO_2 , la dernière vague (Fe^I en Fe^{0}) devenait irréversible et catalytique, et correspondait à la réduction de CO_2 par $[Fe^{0}TPP]^{2-}$ (cf. Figure I-11).

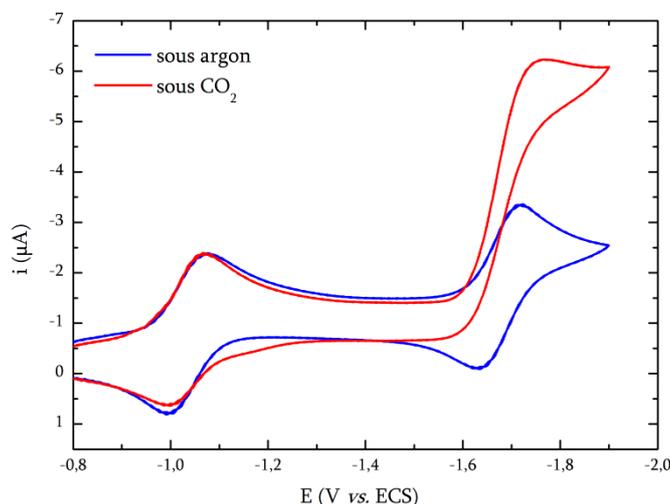


Figure I-11 : voltammogrammes de $FeTPPcI$ (bleu) sous argon et (rouge) sous CO_2 . (DMF, tBu_4NPF_6 0,1 M, sur Hg, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$).

L'électrolyse à $-1,8 \text{ V vs. ECS}$ pendant 4 h d'une solution de $FeTPPcI$ (0,5 mM, dans le DMF sur une nappe de mercure, à $20 \text{ }^\circ\text{C}$) donne un TON_{max} de 5 et une TOF_{max} de $1,5 \text{ h}^{-1}$.¹⁰⁵ Une dégradation importante, attribuée à l'hydrogénation et la carboxylation du cycle, a également été reportée. Le mécanisme suivant a été proposé (cf. Figure I-12). Remarquons que la rupture de la liaison C-O se fait à la suite du premier transfert d'électron, mais que la libération de CO en nécessite un second, provenant soit de l'électrode soit d'une autre molécule de Fe^0TPP .

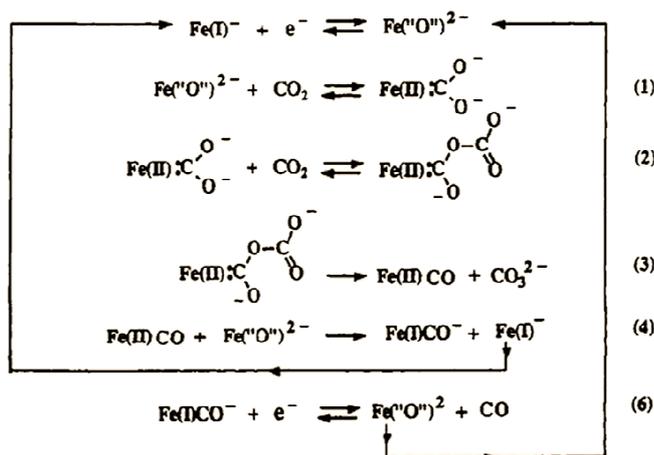


Figure I-12 : schéma mécanistique de la réduction de CO_2 par $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPCL}$.¹⁰⁵

Par la suite, il a été montré que des acides de Brønsted faibles, comme le trifluoroéthanol (TFE), provoquent une exaltation considérable de la catalyse. Avec 1,37 M de TFE, à -1,7 V vs. ECS, on observe par rapport à CO une FE de 94 %, un TON de 70 (2 h), une TOF_{max} de 40 h^{-1} , une CS de 100 % et une dégradation d'autant plus faible que la concentration en TFE est élevée.¹⁰⁶ Le mécanisme suivant a été proposé pour rendre compte de ces résultats (cf. Figure I-13) :

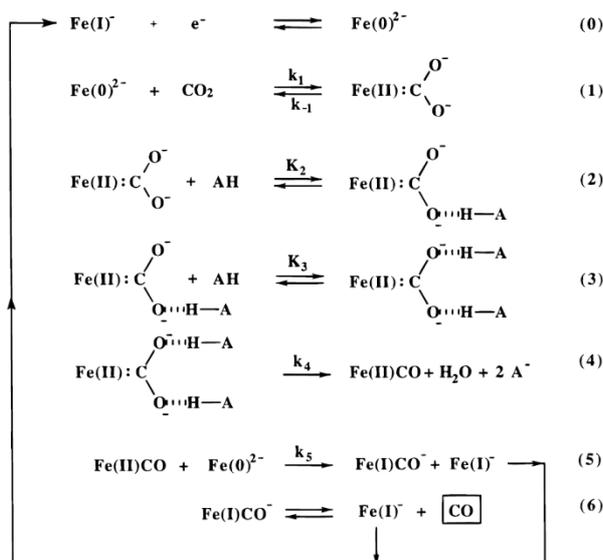


Figure I-13 : schéma mécanistique de la réduction du CO_2 par $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPCL}$ assistée par un acide de Brønsted faible noté AH .¹⁰⁶

L'ajout d'acide de Brønsted faible, en particulier le TFE, s'est donc avéré un moyen efficace d'améliorer les propriétés catalytique de FeTPPCL . Cela est dû à un effet dit de « *push-pull* » (cf. Figure I-14) : dans un premier temps, les électrons sont « poussés » par le catalyseur (riche en électrons) vers CO_2 , et la rupture d'une des liaisons C-O est assistée par liaison hydrogène grâce à un acide de Brønsted faible (pauvre en électrons) qui « tire » les électrons à lui.

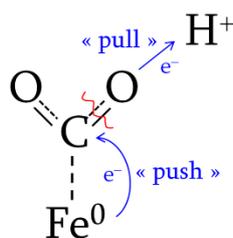


Figure I-14 : schéma de l'effet dit de « push-pull ».

En revanche, l'addition d'un acide de Brønsted fort comme la triéthylamine (TEA) protonée provoque la dégradation rapide de la porphyrine et favorise la production de H₂ par rapport à celle de CO : à -1,6 V vs. ECS, la FE en H₂ est de 100 % et le TON(H₂) de 22 en 1 h. Le mécanisme suivant (*cf.* Figure I-15) a été proposé pour expliquer la formation de H₂.

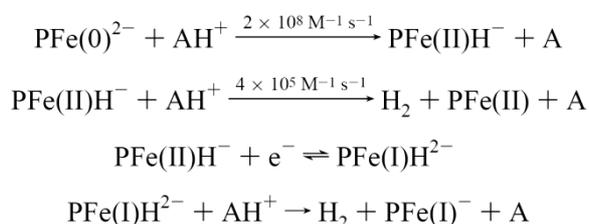


Figure I-15 : mécanisme de formation de H₂ lors de la réduction catalytique des protons par FeTPPCl en présence d'un acide de Brønsted fort noté AH⁺.¹⁰⁷

Cependant, d'une manière générale, les performances de la porphyrine sont en réalité sous-évaluées, du fait de phénomènes d'auto-inhibition. Après modélisation de ces phénomènes, la TOF₀(CO) pour FeTPP a été en réalité estimée à 350 h⁻¹.^{106,108} Les systèmes catalytiques composés de FeTPPCl et d'acides de Brønsted faibles sont donc des systèmes intéressants et performants pour la catalyse de la réduction de CO₂.

Sur la base de ces résultats, notre équipe a récemment reporté l'étude de nouvelles porphyrines de fer dérivées de FeTPPCl, notées FeTDHPPCl et FeDF₅DDHPPCl,^{45,109} qui sont représentées sur la figure I-16 et dont les voltammogrammes sont représentés sur la figure I-17 ci-dessous. En se basant sur le fait que des acides de Brønsted faibles favorisent la catalyse de la réduction de CO₂ par FeTPPCl, l'équipe a voulu étudier l'effet d'une source de proton intramoléculaire en fonctionnalisant les phényles du cycle par des fonctions hydroxyles en ortho. De par leur caractère intramoléculaire, les donneurs de protons sont ici en concentration effective beaucoup plus grande que ce qu'il aurait été possible d'atteindre en solution, ce qui fait que FeTDHPPCl est *a priori* intrinsèquement un catalyseur beaucoup plus efficace que FeTPPCl. Le raisonnement est le même pour FeDF₅DDHPPCl, où l'effet électroattracteur des atomes de fluor permet de plus d'abaisser le potentiel de réduction de la porphyrine, donc d'obtenir des surtensions plus faibles pour la réduction de CO₂.¹⁰⁹

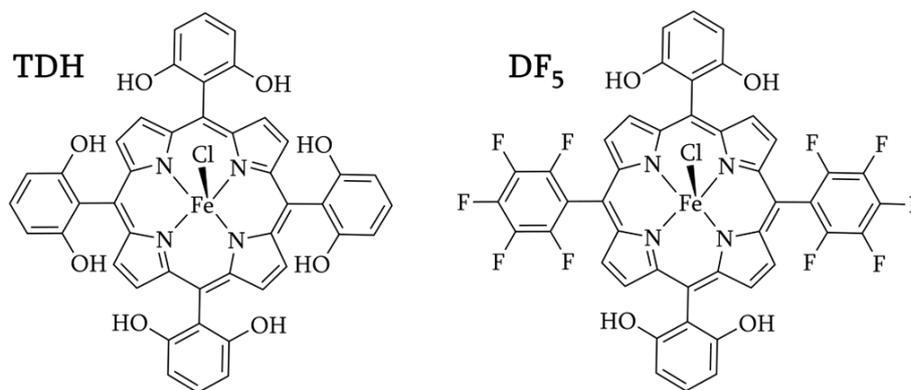


Figure I-16 : schéma de $FeTDHPPCl$ et $FeDF_5DDHPPCl$.

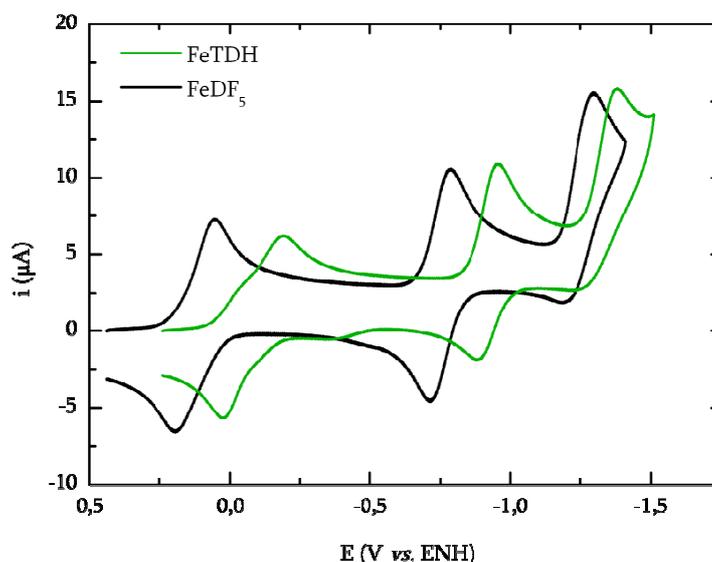


Figure I-17 : voltammogramme de (vert) $FeTDHCl$ et (noir) $FeDF_5DDHPPCl$ sous argon (DMF , tBu_4NPF_6 0,1 M sur C, $v = 0,1 V s^{-1}$).

Le mécanisme mis en évidence en catalyse électrochimique pour la réduction du CO_2 par $FeTDHPPCl$ est différent de celui établi pour $FeTPPCl$.¹⁰⁹ En effet, du fait de la présence des groupements hydroxyles, l'adduit formé avec le CO_2 est fortement stabilisé par liaisons hydrogènes. Il en résulte que la rupture de la liaison C-O nécessite dans un premier temps la protonation de l'adduit, qui s'effectue de manière intramoléculaire (troisième étape de la figure I-17 ci-dessous). L'adduit peut alors être réduit, ce second transfert de proton étant couplé à un transfert d'électron et permettant la rupture de la liaison C-O (dernière étape sur la figure I-18 ci-dessous).

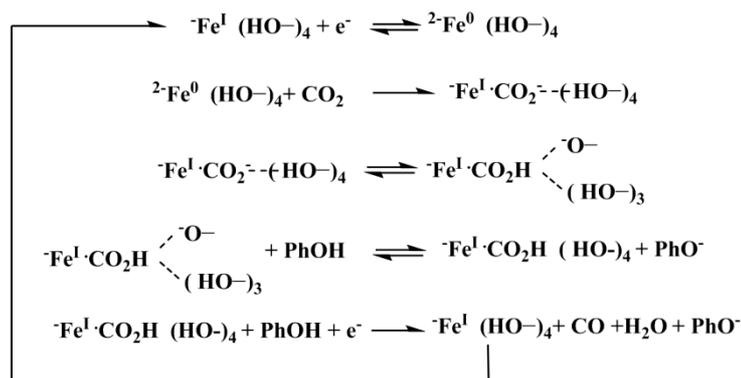


Figure I-18 : mécanisme simplifié de la réduction de CO_2 par FeTDHPPCl ou $\text{FeDF}_5\text{DDHPPCl}$.
Les $(\text{HO}-)_x$ figurent les groupements hydroxyles des phényles du cycle porphyrinique.¹⁰⁹

On remarque que les donneurs de protons sont les groupements hydroxyles du cycle porphyrinique, ce qui suppose leur reprotonation ultérieure par un acide en solution : ils agissent donc comme un relais de protons. Une étude comparative basée sur la comparaison des TOF_0 (cf. section II-4) a montré que FeTDHPPCl possède des propriétés catalytiques remarquables, supérieures à celles de complexes à base de métaux rares.⁴⁵ L'étude du mécanisme et des propriétés catalytiques de $\text{FeDF}_5\text{DDHPP}$ sont en cours et font l'objet du travail de thèse de Guillaume Passard.¹⁰⁹

Cette étude présente donc une famille de catalyseurs moléculaires à base de porphyrines qui sont parmi les catalyseurs les plus efficaces, de synthèse relativement simple et à base de fer, qui est le métal le plus abondant (5 % de la croûte terrestre). Ils sont de plus parfaitement caractérisés en électrochimie et le mécanisme de la réduction catalytique en électrochimie de CO_2 a été étudié en détail, comme nous venons de le rapporter. C'est sur ces systèmes moléculaires que notre étude a porté.

3) Avantages et inconvénients de la catalyse électrochimique moléculaire

La catalyse électrochimique moléculaire offre plusieurs avantages indéniables : l'utilisation d'électrodes offre un contrôle précis de l'énergie apportée au catalyseur, et les méthodes d'analyse (voltammétrie cyclique, électrolyse) permettent une étude poussée des systèmes catalytiques. De plus elle ne demande pas de conditions de température ou pression particulières, est facilement adaptable à plus grande échelle et, comme l'énergie nécessaire à la réaction est d'origine électrique, est facilement intégrable aux systèmes déjà existants. Elle présente cependant pour le moment l'inconvénient majeur de ne pas résoudre le problème de la source de l'électricité utilisée, et tant que les surtensions resteront relativement importantes, la conséquence en sera un bilan

énergétique défavorable lors de la réaction de catalyse : transformer le CO₂ coûtera plus d'énergie qu'utiliser le *carburant* obtenu n'en rapportera.

Cependant, si tout ou partie de l'énergie électrique apportée était obtenue *via* des énergies renouvelables, le coût en énergie de cette transformation serait diminué d'autant. C'est la stratégie utilisée en *catalyse photoélectrochimique*. Une autre approche possible est d'utiliser directement une autre source d'énergie, comme par exemple l'énergie solaire, pour fournir l'énergie nécessaire à la réaction de catalyse. On parle alors de *catalyse photochimique*. Cette stratégie offre l'avantage de ne pas consommer d'électricité pour réduire le CO₂, elle est donc particulièrement intéressante dans le contexte décrit dans la section I de ce chapitre.

IV. Conclusion

Dans le contexte énergétique actuel et en s'appuyant sur les études en *catalyse électrochimique* décrites dans cette introduction bibliographique, l'objectif de cette thèse a donc été l'étude de la *catalyse photochimique* de la réduction du CO₂ par des porphyrines de fer. Le but est d'une part d'évaluer leurs propriétés catalytiques, mais également d'établir le mécanisme réactionnel. Puisque les molécules utilisées sont les mêmes que celles étudiées dans l'équipe en électrochimie, nous tacherons également de comparer les deux approches afin d'en tirer des informations complémentaires. Cette étude est l'objet du chapitre II de cette thèse.

Nous nous sommes également intéressés à l'approche *photoélectrocatalytique*, *via* l'utilisation d'une photocathode composée d'un semi-conducteur. Cette approche et les résultats obtenus sont décrits dans le chapitre III.

Enfin, pour réaliser ces études, nous avons été amenés à utiliser de nombreuses techniques expérimentales et à développer un certain nombre de protocoles, notamment pour les cellules utilisées. Leur description est l'objet du chapitre IV.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) http://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_Haber
- (2) <http://www.pseudo-sciences.org/spip.php?article464>
- (3) http://fr.wikipedia.org/wiki/Pays_d%C3%A9velopp%C3%A9s
- (4) http://en.wikipedia.org/wiki/World_energy_consumption
- (5) <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/kwes.pdf>
- (6) <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/>
- (7) <http://www.transition-energetique.gouv.fr/sites/default/files/dnte-socle-de-connaissances.pdf>
- (8) Roy, S. C.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A., Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons. *ACS Nano* 4 (3), 1259-1278, **2010**.
- (9) <http://en.wikipedia.org/wiki/Petroleum#Consumption>
- (10) Abbott, D., Keeping the Energy Debate Clean: How Do We Supply the World's Energy Needs? *P. IEEE* 98 (1), 42-66, **2010**.
- (11) http://fr.wikipedia.org/wiki/Gaz_naturel
- (12) <http://fr.wikipedia.org/wiki/Charbon>
- (13) <http://cdiac.esd.ornl.gov/GCP/carbonbudget/2013/>
- (14) Suchet, P. A., Le cycle biogéochimique du carbone. *L'Actualité Chimique* pp 25-29, **2013**.
- (15) Hu, B.; Guild, C.; Suib, S. L., Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products. *Journal of CO₂ Utilization* 1 (0), 18-27, **2013**.
- (16) http://www.climatechange2013.org/images/uploads/WGIAR5_WGI-12Doc2b_FinalDraft_Chapter02.pdf
- (17) <http://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>.
- (18) Metz, B., Climate Change 2007 - Mitigation of Climate Change: Working Group III Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC. Cambridge University Press: **2007**.
- (19) <http://www.interacademies.net/File.aspx?id=9075>
- (20) Lenzen, M., Current State of Development of Electricity-Generating Technologies: A Literature Review. *Energies* 3 (3), 462-591, **2010**.
- (21) http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89nergie_nucl%C3%A9aire
- (22) Hoogwijk, M. On the global and regional potential of renewable energy sources. Universiteit Utrecht **2004**.
- (23) <http://fr.wikipedia.org/wiki/Eau>
- (24) Herzog, A. V.; Lipman, T. E.; Kammen, D. M. *Renewable energy sources*, **2001**.
- (25) Clément, A.; McCullen, P.; Falcão, A.; Fiorentino, A.; Gardner, F.; Hammarlund, K.; Lemonis, G.; Lewis, T.; Nielsen, K.; Petroncini, S.; Pontes, M. T.; Schild, P.; Sjöström, B.-O.; Sørensen, H. C.; Thorpe, T., Wave energy in Europe: current status and perspectives. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 6 (5), 405-431, **2002**.
- (26) Falcão, A. F. d. O., Wave energy utilization: A review of the technologies. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14 (3), 899-918, **2010**.

- (27) Langhamer, O.; Haikonen, K.; Sundberg, J., Wave power - Sustainable energy or environmentally costly? A review with special emphasis on linear wave energy converters. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14 (4), 1329-1335, **2010**.
- (28) Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A., Electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas. *Energ. Convers. Manage.* 48 (4), 1255-1265, **2007**.
- (29) http://en.wikipedia.org/wiki/Algae_fuel
- (30) http://www.ipcc.ch/ipccreports/far/wg_I/ipcc_far_wg_I_spm.pdf
- (31) de Vries, B. J. M.; van Vuuren, D. P.; Hoogwijk, M. M., Renewable energy sources: Their global potential for the first-half of the 21st century at a global level: An integrated approach. *Energy Policy* 35 (4), 2590-2610, **2007**.
- (32) <http://fr.wikipedia.org/wiki/Photosynth%C3%A8se>
- (33) Nippe, M.; Khnayzer, R. S.; Panetier, J. A.; Zee, D. Z.; Olaiya, B. S.; Head-Gordon, M.; Chang, C. J.; Castellano, F. N.; Long, J. R., Catalytic proton reduction with transition metal complexes of the redox-active ligand bpy₂PYMe. *Chem. Sci.* 4 (10), 3934-3945, **2013**.
- (34) Wang, M.; Chen, L.; Sun, L., Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts. *Energy Environ. Sci.* 5 (5), 6763-6778, **2012**.
- (35) Artero, V.; Fontecave, M., Solar fuels generation and molecular systems: is it homogeneous or heterogeneous catalysis? *Chem. Soc. Rev.* 42 (6), 2338-2356, **2013**.
- (36) Berardi, S.; Drouet, S.; Francas, L.; Gimbert-Surinach, C.; Guttentag, M.; Richmond, C.; Stoll, T.; Llobet, A., Molecular artificial photosynthesis. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**.
- (37) Thoi, V. S.; Sun, Y.; Long, J. R.; Chang, C. J., Complexes of earth-abundant metals for catalytic electrochemical hydrogen generation under aqueous conditions. *Chem. Soc. Rev.* 42 (6), 2388-2400, **2013**.
- (38) Eckenhoff, W. T.; Eisenberg, R., Molecular systems for light driven hydrogen production. *Dalton Trans.* 41 (42), 13004-13021, **2012**.
- (39) Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y., An overview of hydrogen production technologies. *Catal. Today* 139 (4), 244-260, **2009**.
- (40) Tran, P. D.; Barber, J., Proton reduction to hydrogen in biological and chemical systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (40), 13772-13784, **2012**.
- (41) Wen, F.; Wang, X.; Huang, L.; Ma, G.; Yang, J.; Li, C., A Hybrid Photocatalytic System Comprising ZnS as Light Harvester and an [Fe₂S₂] Hydrogenase Mimic as Hydrogen Evolution Catalyst. *ChemSusChem* 5 (5), 849-853, **2012**.
- (42) Grigoriev, S. A.; Porembsky, V. I.; Fateev, V. N., Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *Int. J. Hydrogen Energ.* 31 (2), 171-175, **2006**.
- (43) Finn, C.; Schnittger, S.; Yellowlees, L. J.; Love, J. B., Molecular approaches to the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Chem. Commun.* 48 (10), 1392-1399, **2012**.
- (44) Morris, A. J.; Meyer, G. J.; Fujita, E., Molecular Approaches to the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide for Solar Fuels. *Acc. Chem. Res.* 42 (12), 1983-1994, **2009**.
- (45) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M., A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst. *Science* 338 (6103), 90-94, **2012**.
- (46) Savéant, J.-M., Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects. *Chem. Rev.* 108 (7), 2348-2378, **2008**.

- (47) Frese Jr, K. W., Chapter 6 - Electrochemical Reduction of CO₂ at Solid Electrodes. In *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, Sullivan, B. P., Ed. Elsevier: pp 145-216 Amsterdam, **1993**.
- (48) Hori, Y., CO₂-reduction, catalyzed by metal electrodes. In *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd: **2010**.
- (49) Hori, Y.; Kikuchi, K.; Suzuki, S., Production of CO and CH₄ in Electrochemical Reduction of CO₂ at Metal Electrodes in Aqueous Hydrogencarbonate Solution. *Chem. Lett.* 14 (11), 1695-1698, **1985**.
- (50) Hori, Y.; Kikuchi, K.; Murata, A.; Suzuki, S., Production of Methane and Ethylene in Electrochemical Reduction of CO₂ at Copper Electrodes in Aqueous Hydrogencarbonate Solution. *Chem. Lett.* 15 (6), 897-898, **1986**.
- (51) Hori, Y.; Murata, A.; Takahashi, R.; Suzuki, S., Electrochemical Reduction of Carbon Monoxide to Hydrocarbons at Various Metal Electrodes in Aqueous Solution. *Chem. Lett.* 16 (8), 1665-1668, **1987**.
- (52) Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O., Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. *Electrochim. Acta* 39 (11-12), 1833-1839, **1994**.
- (53) Wenzhen, L., Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Small Organic Molecule Fuels on Metal Catalysts. In *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*, American Chemical Society: Vol. 1056, pp 55-76 **2010**.
- (54) Paik, W.; Andersen, T. N.; Eyring, H., Kinetic studies of the electrolytic reduction of carbon dioxide on the mercury electrode. *Electrochim. Acta* 14 (12), 1217-1232, **1969**.
- (55) Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A., A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *J. Electroanal. Chem.* 594 (1), 1-19, **2006**.
- (56) Peterson, A. A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Norskov, J. K., How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. *Energy Environ. Sci.* 3 (9), 1311-1315, **2010**.
- (57) Olajire, A. A., Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes. *Journal of CO₂ Utilization* 3-4 (0), 74-92, **2013**.
- (58) Aresta, M.; Dibenedetto, A., Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalton Trans.* (28), 2975-2992, **2007**.
- (59) Mikkelsen, M.; Jorgensen, M.; Krebs, F. C., The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environ. Sci.* 3 (1), 43-81, **2010**.
- (60) Windle, C. D.; Perutz, R. N., Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction. *Coordin. Chem. Rev.* 256 (21-22), 2562-2570, **2012**.
- (61) Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M., Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chem. Soc. Rev.* 38 (1), 89-99, **2009**.
- (62) Christensen, P.; Hamnett, A.; Muir, A. V. G.; Timney, J. A., An in situ infrared study of CO₂ reduction catalysed by rhenium tricarbonyl bipyridyl derivatives. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (9), 1455-1463, **1992**.
- (63) Johnson, F. P. A.; George, M. W.; Hartl, F.; Turner, J. J., Electrocatalytic Reduction of CO₂ Using the Complexes [Re(bpy)(CO)₃L]_n (n = +1, L = P(OEt)₃, CH₃CN; n = 0, L = Cl⁻, Otf⁻; bpy = 2,2'-Bipyridine; Otf⁻ = CF₃SO₃⁻) as Catalyst Precursors: Infrared Spectroelectrochemical Investigation. *Organometallics* 15 (15), 3374-3387, **1996**.
- (64) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziesel, R., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by Re(bipy)(CO)₃Cl (bipy = 2,2'-bipyridine). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (6), 328-330, **1984**.

- (65) Wong, K.-Y.; Chung, W.-H.; Lau, C.-P., The effect of weak Brønsted acids on the electrocatalytic reduction of carbon dioxide by a rhenium tricarbonyl bipyridyl complex. *J. Electroanal. Chem.* 453 (1-2), 161-169, **1998**.
- (66) Smieja, J. M.; Kubiak, C. P., Re(bipy-Bu)(CO)₃Cl-improved Catalytic Activity for Reduction of Carbon Dioxide: IR-Spectroelectrochemical and Mechanistic Studies. *Inorg. Chem.* 49 (20), 9283-9289, **2010**.
- (67) Yoshida, T.; Tsutsumida, K.; Teratani, S.; Yasufuku, K.; Kaneko, M., Electrocatalytic reduction of CO₂ in water by [Re(bpy)(CO)₃Br] and [Re(terpy)(CO)₃Br] complexes incorporated into coated nafion membrane (bpy = 2,2'-bipyridine; terpy = 2,2',6',2''-terpyridine). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (7), 631-633, **1993**.
- (68) Ishida, H.; Tanaka, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T., Selective formation of HCOO⁻ in the electrochemical CO₂ reduction catalysed by [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (2), 131-132, **1987**.
- (69) Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T., Electrochemical CO₂ reduction catalyzed by ruthenium complexes [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ and [Ru(bpy)₂(CO)Cl]⁺. Effect of pH on the formation of CO and HCOO⁻. *Organometallics* 6 (1), 181-186, **1987**.
- (70) Ishida, H.; Fujiki, K.; Ohba, T.; Ohkubo, K.; Tanaka, K.; Terada, T.; Tanaka, T., Ligand effects of ruthenium 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline complexes on the electrochemical reduction of CO₂. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (7), 2155-2160, **1990**.
- (71) Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A.; Ziessel, R., Electrocatalytic reduction of CO₂ in water on a polymeric [{Ru⁰(bpy)(CO)₂}]_n (bpy = 2,2'-bipyridine) complex immobilized on carbon electrodes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (2), 189-191, **1994**.
- (72) Chardon-Noblat, S.; Collomb-Dunand-Sauthier, M. N.; Deronzier, A.; Ziessel, R.; Zsoldos, D., Formation of Polymeric [{Ru⁰(bpy)(CO)₂}]_n Films by Electrochemical Reduction of [Ru(bpy)₂(CO)₂](PF₆)₂: Its Implication in CO₂ Electrocatalytic Reduction. *Inorg. Chem.* 33 (19), 4410-4412, **1994**.
- (73) Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Ziessel, R.; Zsoldos, D., Electroreduction of CO₂ catalyzed by polymeric [Ru(bpy)(CO)₂]_n films in aqueous media: Parameters influencing the reaction selectivity. *J. Electroanal. Chem.* 444 (2), 253-260, **1998**.
- (74) Nakajima, H.; Kushi, Y.; Nagao, H.; Tanaka, K., Multistep CO₂ Reduction Catalyzed by [Ru(bpy)₂(qu)(CO)]²⁺ (bpy = 2,2'-Bipyridine, qu = Quinoline). Double Methylation of the Carbonyl Moiety Resulting from Reductive Disproportionation of CO₂. *Organometallics* 14 (11), 5093-5098, **1995**.
- (75) Tanaka, K.; Mizukawa, T., Selective formation of ketones by electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by ruthenium complexes. *Appl. Organometal. Chem.* 14 (12), 863-866, **2000**.
- (76) Mizukawa, T.; Tsuge, K.; Nakajima, H.; Tanaka, K., Selective Production of Acetone in the Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by a Ru-Naphthyridine Complex. *Angew. Chem., Int. Ed.* 38 (3), 362-363, **1999**.
- (77) Chen, Z.; Chen, C.; Weinberg, D. R.; Kang, P.; Concepcion, J. J.; Harrison, D. P.; Brookhart, M. S.; Meyer, T. J., Electrocatalytic reduction of CO₂ to CO by polypyridyl ruthenium complexes. *Chem. Commun.* 47 (47), 12607-12609, **2011**.
- (78) Bruce, M. R. M.; Megehee, E.; Sullivan, B. P.; Thorp, H. H.; O'Toole, T. R.; Downard, A.; Pugh, J. R.; Meyer, T. J., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide based on 2,2'-bipyridyl complexes of osmium. *Inorg. Chem.* 31 (23), 4864-4873, **1992**.

- (79) Bruce, M. R. M.; Megehee, E.; Sullivan, B. P.; Thorp, H.; O'Toole, T. R.; Downard, A.; Meyer, T. J., Electrochemical reduction of carbon dioxide by associative activation. *Organometallics* 7 (1), 238-240, **1988**.
- (80) Bolinger, C. M.; Story, N.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J., Electrochemical reduction of carbon dioxide by 2,2'-bipyridine complexes of rhodium and iridium. *Inorg. Chem.* 27 (25), 4582-4587, **1988**.
- (81) Bourrez, M.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A., [Mn(bipyridyl)(CO)₃Br]: An Abundant Metal Carbonyl Complex as Efficient Electrocatalyst for CO₂ Reduction. *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (42), 9903-9906, **2011**.
- (82) Smieja, J. M.; Sampson, M. D.; Grice, K. A.; Benson, E. E.; Froehlich, J. D.; Kubiak, C. P., Manganese as a Substitute for Rhenium in CO₂ Reduction Catalysts: The Importance of Acids. *Inorg. Chem.* 52 (5), 2484-2491, **2013**.
- (83) Slater, S.; Wagenknecht, J. H., Electrochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by Rh(diphos)₂Cl. *J. Am. Chem. Soc.* 106 (18), 5367-5368, **1984**.
- (84) DuBois, D. L.; Miedaner, A., Mediated electrochemical reduction of CO₂. Preparation and comparison of an isoelectronic series of complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1), 113-117, **1987**.
- (85) Steffey, B. D.; Miedaner, A.; Maciejewski-Farmer, M. L.; Bernatis, P. R.; Herring, A. M.; Allured, V. S.; Carperos, V.; DuBois, D. L., Synthesis and Characterization of Palladium Complexes Containing Tridentate Ligands with PXP (X = C, N, O, S, As) Donor Sets and Their Evaluation as Electrochemical CO₂ Reduction Catalysts. *Organometallics* 13 (12), 4844-4855, **1994**.
- (86) DuBois, D. L.; Miedaner, A.; Haltiwanger, R. C., Electrochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by [Pd(triphosphine)(solvent)](BF₄)₂ complexes: synthetic and mechanistic studies. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (23), 8753-8764, **1991**.
- (87) Herring, A. M.; Steffey, B. D.; Miedaner, A.; Wander, S. A.; DuBois, D. L., Synthesis and Characterization of Water-Soluble [Pd(triphosphine)(CH₃CN)](BF₄)₂ Complexes for CO₂ Reduction. *Inorg. Chem.* 34 (5), 1100-1109, **1995**.
- (88) Dubois, D. L., Development of Transition Metal Phosphine Complexes as Electrocatalysts for CO₂ and CO Reduction. *Comments Inorg. Chem.* 19 (5), 307-325, **1997**.
- (89) Steffey, B. D.; Curtis, C. J.; DuBois, D. L., Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by a Dinuclear Palladium Complex Containing a Bridging Hexaphosphine Ligand: Evidence for Cooperativity. *Organometallics* 14 (10), 4937-4943, **1995**.
- (90) Raebiger, J. W.; Turner, J. W.; Noll, B. C.; Curtis, C. J.; Miedaner, A.; Cox, B.; DuBois, D. L., Electrochemical Reduction of CO₂ to CO Catalyzed by a Bimetallic Palladium Complex. *Organometallics* 25 (14), 3345-3351, **2006**.
- (91) DeLaet, D. L.; Del Rosario, R.; Fanwick, P. E.; Kubiak, C. P., Carbon dioxide chemistry and electrochemistry of a binuclear cradle complex of nickel(0), Ni₂(μ-CNMe)(CNMe)₂(PPh₂CH₂PPh₂)₂. *J. Am. Chem. Soc.* 109 (3), 754-758, **1987**.
- (92) Simón-Manso, E.; Kubiak, C. P., Dinuclear Nickel Complexes as Catalysts for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Organometallics* 24 (1), 96-102, **2004**.
- (93) Wittrig, R. E.; Ferrence, G. M.; Washington, J.; Kubiak, C. P., Infrared spectroelectrochemical and electrochemical kinetics studies of the reaction of nickel cluster radicals [Ni₃(μ₂-dppm)₃(μ₃-L)(μ₃I)]·(L = CNR, R = CH₃, i-C₃H₇, C₆H₁₁, CH₂C₆H₅, ^tC₄H₉, 2,6-Me₂C₆H₃; L = CO) with carbon dioxide. *Inorg. Chim. Acta* 270 (1-2), 111-117, **1998**.
- (94) Haines, R. J.; Wittrig, R. E.; Kubiak, C. P., Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by the Binuclear Copper Complex [Cu₂(6-(diphenylphosphino)-2,2'-bipyridyl)₂(MeCN)₂][PF₆]₂. *Inorg. Chem.* 33 (21), 4723-4728, **1994**.

- (95) Beley, M.; Collin, J.-P.; Ruppert, R.; Sauvage, J.-P., Nickel(II)-cyclam: an extremely selective electrocatalyst for reduction of CO₂ in water. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (19), 1315-1316, **1984**.
- (96) Beley, M.; Collin, J. P.; Ruppert, R.; Sauvage, J. P., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by nickel cyclam²⁺ in water: study of the factors affecting the efficiency and the selectivity of the process. *J. Am. Chem. Soc.* 108 (24), 7461-7467, **1986**.
- (97) Kelly, C. A.; Mulazzani, Q. G.; Venturi, M.; Blinn, E. L.; Rodgers, M. A. J., The Thermodynamics and Kinetics of CO₂ and H⁺ Binding to Ni(cyclam)⁺ in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 117 (17), 4911-4919, **1995**.
- (98) Bujno, K.; Bilewicz, R.; Siegfried, L.; Kaden, T. A., Effects of ligand structure on the adsorption of nickel tetraazamacrocyclic complexes and electrocatalytic CO₂ reduction. *J. Electroanal. Chem.* 445 (1-2), 47-53, **1998**.
- (99) Schneider, J.; Jia, H.; Kobiros, K.; Cabelli, D. E.; Muckerman, J. T.; Fujita, E., Nickel(ii) macrocycles: highly efficient electrocatalysts for the selective reduction of CO₂ to CO. *Energy Environ. Sci.* 5 (11), 9502-9510, **2012**.
- (100) Balazs, G. B.; Anson, F. C., The adsorption of Ni(cyclam)⁺ at mercury electrodes and its relation to the electrocatalytic reduction of CO₂. *J. Electroanal. Chem.* 322 (1-2), 325-345, **1992**.
- (101) Balazs, G. B.; Anson, F. C., Effects of CO on the electrocatalytic activity of Ni(cyclam)²⁺ toward the reduction of CO₂. *J. Electroanal. Chem.* 361 (1-2), 149-157, **1993**.
- (102) Kelly, C. A.; Blinn, E. L.; Camaioni, N.; D'Angelantonio, M.; Mulazzani, Q. G., Mechanism of CO₂ and H⁺ Reduction by Ni(cyclam)⁺ in Aqueous Solution. A Pulse and Continuous Radiolysis Study. *Inorg. Chem.* 38 (7), 1579-1584, **1999**.
- (103) Froehlich, J. D.; Kubiak, C. P., Homogeneous CO₂ Reduction by Ni(cyclam) at a Glassy Carbon Electrode. *Inorg. Chem.* 51 (7), 3932-3934, **2012**.
- (104) Hammouche, M.; Lexa, D.; Savéant, J.-M.; Momenteau, M., Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron(0) porphyrins. *J. Electroanal. Chem.* 249 (1-2), 347-351, **1988**.
- (105) Hammouche, M.; Lexa, D.; Momenteau, M.; Savéant, J.-M., Chemical catalysis of electrochemical reactions. Homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron (0) porphyrins. Role of the addition of magnesium cations. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (22), 8455-8466, **1991**.
- (106) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M., Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron(0) porphyrins: synergistic effect of weak Brønsted acids. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (7), 1769-1776, **1996**.
- (107) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M., Homogeneous catalysis of electrochemical hydrogen evolution by iron(0) porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (16), 3982-3983, **1996**.
- (108) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M., Ultra-efficient selective homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by an iron (0) porphyrin associated with a weak Brønsted acid co-catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (11), 5015-5016, **1994**.
- (109) Passard, G. Tranfert couplé électron-proton et rupture de liaison dans les processus électrocatalytiques. Etude mécanistique de la rupture de liaison C-O dans la catalyse de réduction électrochimique du CO₂ en CO par des porphyrines de fer et de la liaison C-M dans la catalyse de réduction d'une porphyrine de cobalt activée. Université Paris Diderot, Paris, **11 juillet 2014**.

Chapitre II - REDUCTION PHOTOCHEMIQUE

DU DIOXYDE DE CARBONE PAR DES PORPHYRINES DE FER

I. Introduction

Ce chapitre traite des études que nous avons menées concernant la photoréduction du dioxyde de carbone par des porphyrines de fer substituées en *meso* par des groupements phényles (éventuellement fonctionnalisés). Avant d'exposer la démarche que nous avons suivie et les résultats que nous avons obtenus, une introduction présentera les principes de la photoréduction, les principales différences avec l'électroréduction et un court état de l'art des catalyseurs existants pour la photoréduction homogène de CO₂.

1) Principe de la photoréduction

a) Définition

Dans le sens le plus strict, une *photoréduction* est une réaction de réduction se produisant en présence - et uniquement en présence - de lumière, que nous appellerons irradiation. Comme toute réaction de réduction, une photoréduction suppose une espèce réductrice et une espèce réduite. Cette réaction ne se produit que sous irradiation car elle nécessite une interaction entre la lumière et une de ces espèces, qui peuvent être des molécules en solution, des matériaux solides ou encore des molécules greffées ou adsorbées. On se limitera dans ce chapitre au cas de molécules en solution. Ces molécules absorbent des photons d'énergie correspondant à l'écart entre leur état fondamental et un état excité. Cet état excité possède une densité électronique différente de l'état fondamental, et donc des propriétés oxydoréductrices différentes, ce qui permet des réactions impossibles dans les conditions d'équilibre thermodynamique (sans irradiation). Une condition évidente pour ce type de réaction est que la molécule absorbe les longueurs d'onde avec lesquelles elle est irradiée pour pouvoir participer à une photoréduction.

b) Cadre de la photoréduction du dioxyde de carbone

De la même manière que l'électroréduction directe du CO₂ est une solution difficilement envisageable pour le valoriser, parce que le potentiel requis est trop négatif, la photoréduction directe de CO₂ *via* son excitation n'est pas envisageable car cela nécessiterait une irradiation dans

le domaine des UV durs (123,6 et 147 nm),¹ donc très énergétiques.^a De plus, ces longueurs d'onde ne sont pas (ou peu) présentes dans le spectre solaire atteignant la surface de la Terre, donc cette méthode ne permettrait pas de stocker de l'énergie solaire sous forme de liaisons chimiques de façon significative. On considèrera donc, comme dans le cas de la catalyse électrochimique, l'utilisation d'un catalyseur. Celui-ci subit une réaction de photoréduction sous irradiation de façon à pouvoir à son tour réduire le dioxyde de carbone. Le terme de photoréduction du CO₂ est donc en réalité un abus de langage : il s'agit de la réduction du CO₂ par un catalyseur photoréduit.

c) Différence entre la photoréduction et l'électroréduction

Comme dans le cas de la catalyse électrochimique, un catalyseur est nécessaire, et pour les mêmes raisons : l'interaction entre le catalyseur abaisse l'énergie de l'état de transition et augmente la vitesse de la réaction. La différence majeure entre la photoréduction et l'électroréduction tient à la provenance des électrons et de l'énergie. Comme nous l'avons vu, dans le cas de la catalyse électrochimique, les électrons sont transférés par l'électrode au catalyseur directement avec le potentiel (donc l'énergie) requis. L'électrode joue donc le rôle d'un réservoir infini d'électrons. En revanche, dans le cas de la photoréduction, l'énergie est apportée au catalyseur *via* l'irradiation, mais les électrons proviennent d'une troisième molécule (en plus du catalyseur et du CO₂), qu'on appellera *donneur sacrificiel d'électron* car il n'est pas régénéré ; il sera noté D d'une manière générale. On peut schématiser les deux situations comme suit (*cf.* Figure II-1) :

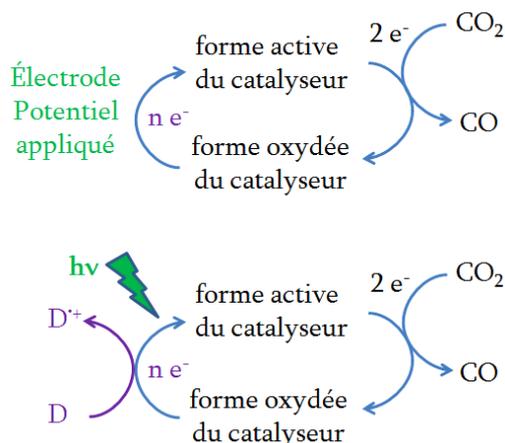


Figure II-1 : schémas de principe de l'électroréduction (en haut) et de la photoréduction (en bas) du CO₂, ici en CO.

^a Les longueurs d'onde évoquées ici sont celles permettant le passage du CO₂ dans un état *électronique* excité. Les propriétés de gaz à effet de serre du CO₂ découlent de son absorption de longueurs d'onde dans le domaine de l'infrarouge, qui correspondent donc à une excitation *vibrationnelle*. Cette dernière ne modifiant pas ses propriétés oxydoréductrices, elle ne permet pas sa photoréduction.

d) Conditions requises pour le catalyseur

Pour pouvoir jouer le rôle de catalyseur photoréduit dans la réduction du CO₂, une molécule doit donc posséder plusieurs propriétés en plus ou à la place de celles qui en font un bon catalyseur électrochimique (*cf.* Chapitre I).

Puisqu'il doit être photoréduit, une première condition *a priori* est qu'il absorbe la lumière le mieux possible. A la fois pour des raisons énergétiques, pour une potentielle application future, et pour limiter leur photodégradation, les catalyseurs qui absorbent dans le visible sont plus intéressants, car le spectre solaire comprend peu d'UV comparativement aux rayonnements visibles. Ceci est vrai à condition que l'état excité par absorption du rayonnement visible permette la photoréduction du catalyseur, ce qui n'est pas toujours le cas (comme nous le verrons plus loin). Les complexes de métaux de transition sont donc de bons candidats car ils possèdent en général des bandes d'absorption dans le visible, dues à des transitions de type *d-d* (même si ces dernières sont en général peu intenses car interdites de symétrie). Si les ligands possèdent un système d'électrons π conjugués, ces complexes peuvent également posséder des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$, plus intenses, avec des coefficients d'absorption molaire de l'ordre de 10³ à 10⁵ L mol⁻¹ cm⁻¹. Certains complexes possèdent également des bandes dites de *transfert de charge*, particulièrement intéressantes car elles font intervenir une redistribution de la densité électronique, soit depuis le métal vers le ligand, auquel cas elles sont notées MLCT ; soit du ligand vers le métal, notées LMCT. Leur excitation permet donc *a priori* de fortement modifier la répartition de la densité électronique dans le complexe. Il n'est cependant pas rare que ces dernières se trouvent proches du (ou dans le) domaine de l'UV.

Une autre condition concernant les propriétés photochimiques du catalyseur est que le rendement quantique de la réaction de photoréduction soit le meilleur possible, c'est-à-dire que le plus grand nombre possible de molécules excitées soient effectivement réduites par le donneur d'électrons. Cela suppose notamment une durée de vie de l'état excité suffisamment longue pour permettre une réaction bimoléculaire. Il faut également que le potentiel électrochimique de l'état excité permette la réduction du catalyseur par D.

Obtenir la forme active du catalyseur suppose souvent de le réduire plusieurs fois, comme par exemple dans le cas des porphyrines de fer III, dont la forme active est la porphyrine de fer « 0 » (*cf.* Chapitre I). Les conditions requises pour le catalyseur s'appliquent alors également aux états d'oxydation « intermédiaires », de façon à pouvoir obtenir la forme active après plusieurs

photoréductions successives. Cela suppose également que ces formes intermédiaires soient suffisamment stables pour pouvoir être excitées et de nouveau photoréduites.

Si le catalyseur choisi (pour ses propriétés catalytiques intrinsèques) n'absorbe pas ou trop peu dans le domaine du visible, ou que le rendement quantique est trop faible, une autre possibilité est d'utiliser un *photosensibilisateur*. C'est alors le *photosensibilisateur* qui subit la photoréduction de manière à pouvoir ensuite réduire le catalyseur. Ce dernier reste donc dans son état fondamental, comme représenté sur la figure II-2 ci-dessous. Cela permet de « distribuer » les propriétés nécessaires à une catalyse efficace et les propriétés photochimiques requises sur deux molécules différentes - ou sur deux centres différents de la molécule. On peut en effet mentionner un cas particulier dans lequel le catalyseur et le photosensibilisateur sont liés de manière covalente.

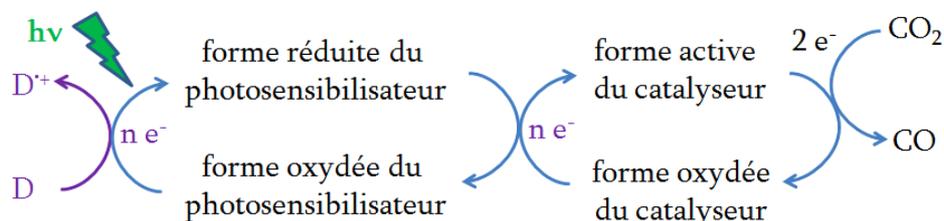


Figure II-2 : principe de photoréduction avec photosensibilisateur du CO₂, ici en CO.

Par la suite, nous nous intéresserons essentiellement aux systèmes dans lesquels le catalyseur est lui-même photoréduit, donc en l'absence de photosensibilisateur.

e) Critères d'efficacité

Nous avons déjà signalé que la notion de *surtension* est cruciale en catalyse électrochimique, car elle définit à la fois l'efficacité intrinsèque du catalyseur et le « surplus » d'énergie à fournir pour réaliser la réaction catalytique. En catalyse photochimique, les conditions quant à l'énergie nécessaire portent sur les longueurs d'onde absorbées et sur les potentiels standards du catalyseur, à la fois dans son(ou ses) état(s) excité(s), qui doi(ven)t être suffisamment positif(s) pour être réduit(s) par D, et dans l'état fondamental de sa forme active, qui détermine la surtension du système et qui doit être suffisamment négatif pour permettre la réduction de CO₂. Par ailleurs, les notions de CS, TON et TOF restent valables et tout aussi importantes. On définit en plus en photochimie la notion de *rendement quantique* par :

$$\Phi = \frac{\text{nombre de moles formées de produit} \times \text{nombre d'électrons nécessaires à la réduction}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

2) Etat de l'art

Les catalyseurs étudiés dans la littérature peuvent très souvent intervenir à la fois en catalyse électrochimique et photochimique. Ils sont donc présentés selon la même classification que dans le chapitre I.

a) Ligands de type polypyridyle

i. *Avec le rhénium (Re)*

En 1983, peu avant leur article sur l'électroréduction de CO₂ par *fac*-Re(bpy)(CO)₃Cl, Lehn et coll. ont étudié la photoréduction de CO₂ par Re(bpy)(CO)₃Cl et Re(bpy)(CO)₃Br dans le DMF, avec de la triéthanolamine (TEOA) comme donneur sacrificiel d'électrons. La sélectivité est remarquable (pas de H₂ détecté en présence de CO₂) et les TON(CO) obtenus pour ces deux complexes après 4 h d'irradiation sont de 27 et 20 respectivement. Ils atteignent 48 et 28 pour Re(bpy)(CO)₃Cl en présence respectivement de 0,05 M de NEt₄Cl et 0,01 M de NBu₄Br.² Cette étude a été complétée par celles de Calzaferri et coll.³ qui ont étudié Re(pty)(CO)₃Cl (TON(CO) de 5 en 4 h, dans le DMSO) et d'Ishitani et coll.⁴⁻⁵ qui ont étudié le complexe [Re(bpy)(CO)₃{P(OEt)₃}]SbPF₆ (TON(CO) de 7 après 16 h).

Des études détaillées pour établir le mécanisme et améliorer les performances de Re(bpy)(CO)₃X ont été menées en faisant varier la concentration de TEOA⁶ et la nature du ligand X, avec X = Cl, Br, CN et NCS. Re(bpy)(CO)₃NCS s'est avéré être le plus efficace, avec un rendement quantique de 0,30 et un TON de 30 (à comparer avec un rendement quantique de 0,16 et un TON de 15 pour Re(bpy)(CO)₃Cl dans les mêmes conditions).⁷ L'ajout d'eau, d'éthanol ou de perchlorate de triéthylammonium et l'utilisation de triéthylamine (TEA) à la place de TEOA ont également été étudiés, sans effet notable sur la production de CO.⁸ En revanche, il a été noté que la longueur d'onde d'irradiation importait particulièrement et que l'irradiation de la bande de transfert de charge du complexe était nécessaire.⁶ Plus récemment, des études théoriques ont également été menées,⁹⁻¹⁰ notamment par Kubiak et coll. (en parallèle avec une étude par spectroélectrochimie IR) pour expliquer la sélectivité du catalyseur pour CO₂ vis-à-vis de H⁺. Celle-ci est expliquée par la répartition de la densité électronique dans la forme active du catalyseur, [Re(bpy)(CO)₃]⁻, entre le ligand bpy et le centre métallique, favorisant ainsi la liaison avec les orbitales π* de CO₂ par rapport aux orbitales σ ou σ* de H⁺.¹¹ Le mécanisme qu'ils ont proposé est présenté sur la figure II-3 ci-dessous :

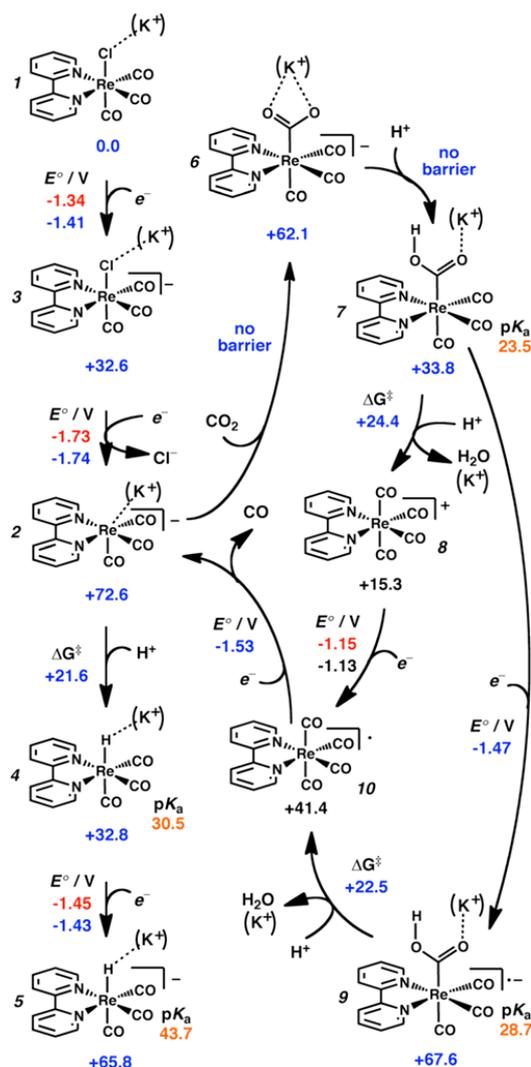


Figure II-3 : mécanisme du cycle catalytique de la réduction de CO_2 par $Re(bpy)(CO)_3Cl$.¹¹

Ces catalyseurs à base de rhénium montrent des rendements quantiques particulièrement élevés, une bonne stabilité, mais présentent une bande d'absorption dans le visible restreinte. Ishitani et coll. ont alors étudié l'utilisation d'un photosensibilisateur, $Ru(bpy)_3Cl_2$ (connu pour la longue durée de vie de son état excité) à la fois dans des systèmes bimoléculaires et des systèmes covalents.¹²⁻¹³ Ils ont obtenu des rendements quantiques de 0,12 et des TON(CO) de 170 pour le système covalent. Néanmoins, pour l'ensemble de ces systèmes, les problèmes de coût et d'approvisionnement du rhénium, déjà évoqués, restent valables et limitent la viabilité de ces catalyseurs pour des applications à grande échelle.

ii. Avec le ruthénium (Ru)

Bien que le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ait d'abord été et soit encore souvent utilisé comme photosensibilisateur,¹⁴ il peut également jouer le rôle de catalyseur : en 1985, Lehn et coll. ont reporté la réduction de CO_2 en ions formiates par $Ru(bpy)_3Cl_2$, 5 H_2O dans le DMF, en présence de

TEOA, avec un TON(CO) observé de 40 après 6 h d'irradiation (en maintenant la concentration en CO₂ constante).¹⁵⁻¹⁶ Cependant, dans la plupart des systèmes étudiés, les catalyseurs à base de ruthénium sont du type [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ ou Ru(bpy)(CO)₂Cl₂. C'est le cas du système étudié un peu plus tard par Lehn et coll., qui comprend à la fois [Ru(bpy)₃]²⁺ et Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ : les TON en ions formiates atteignent 410 (par rapport à [Ru(bpy)₃]²⁺) et 205 (par rapport à Ru(bpy)(CO)₂Cl₂), et les rendements quantiques maxima obtenus sont de 0,10 (pour 15 % d'eau ajoutée).¹⁶ Ce système a également été étudié en détail par Tanaka et coll., qui ont proposé un mécanisme où [Ru(bpy)₃]²⁺ joue le rôle de photosensibilisateur et Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ celui de catalyseur.¹⁷ Plus récemment, Ishitani et coll. ont développé un catalyseur où deux complexes de type [Ru(bpy)₃]²⁺, jouant le rôle de photosensibilisateurs, sont liés de manière covalente à un complexe Ru(bpy)₂(CO)₂. Ce catalyseur, représenté ci-dessous dans la figure II-4, est remarquable car le produit de réduction majoritaire est HCOO⁻, obtenu avec des TON de 671, des rendements quantiques de 0,06 et une CS de 90 % (dans le DMF, le donneur d'électron sacrificiel étant MeO-BNAH).¹⁸

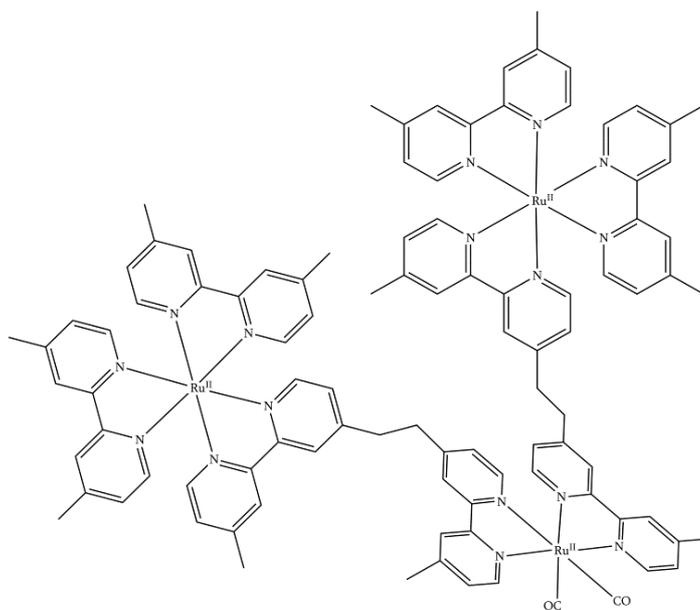


Figure II-4 : schéma du catalyseur moléculaire étudié par Ishitani et coll., qui comprend deux groupements [Ru(bpy)₃]²⁺, photosensibilisateurs, et un centre [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺, catalyseur, liés de manière covalente.¹⁸

Notons enfin que de nombreux systèmes ont été étudiés qui utilisent [Ru(bpy)₃]²⁺ comme photosensibilisateur : soit en solution, avec des catalyseurs de type Re(bpy)(CO)₃X, Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ (cf. paragraphe a-ii), Ni(cyclam) ou Co(cyclam) (cf. paragraphe b-i) ; soit lié de manière covalente dans un complexe supramoléculaire, la partie catalyseur de la molécule étant soit de type Re(bpy)(CO)₃X ou Ru(bpy)₂(CO)₂ (cf. Figure II-4) soit, plus récemment, de type Ni(cyclam) (TON de 5,2).¹⁹ D'autres photosensibilisateurs ont été utilisés comme le terphényle ou la phénazine (cf. Figure II-5).

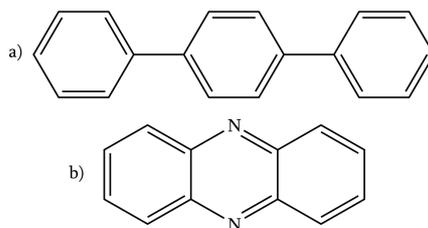


Figure II-5 : schéma des molécules de (a) *p*-terphényle et (b) phénazine.

b) Ligands de type macrocycle

i. *Cyclam*

Les complexes de type cyclam absorbant peu dans le visible (ϵ de l'ordre de $30 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est là encore utilisé comme photosensibilisateur, et l'acide ascorbique est pris comme donneur sacrificiel d'électrons. Les TON obtenus sont faibles et dépendent du pH ; au mieux, $\text{TON}(\text{CO}) = 13$ à $\text{pH} = 4$, pour $t_{\text{irr}} = 22 \text{ h}$, en renouvelant le photosensibilisateur et le CO_2 dans la solution. Par ailleurs, la sélectivité croît avec le pH (11 % à $\text{pH} = 4$, 83 % à $\text{pH} = 5$), et les rendements quantiques sont faibles.²⁰ Les complexes de type $\text{Ni}(\text{cyclam})$ ne semblent donc pas de très bons candidats pour la photoréduction de CO_2 , même lorsqu'un groupement photosensibilisateur, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ ou $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, est lié de manière covalente au cyclam (TON de 5,2 en 60 h).^{19,21} Les mêmes systèmes ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et acide ascorbique) avec des complexes de type $\text{Co}(\text{cyclam})$ montrent une activité catalytique supérieure (TON de 532) mais une CS toujours faible (< 1).²²

ii. *Porphyrines*

Les porphyrines de fer étudiées au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire sont parmi les catalyseurs moléculaires les plus efficaces en catalyse électrochimique pour la réduction de CO_2 en CO (*cf.* Chapitre I). Par ailleurs, les porphyrines de fer présentent des bandes d'absorption intenses dans l'UV proche et dans le visible (bandes de transfert de charge et bande de Soret de type $\pi \rightarrow \pi^*$) avec des coefficients d'extinction molaire de l'ordre de 10^5 à $10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Elles constituent donc des candidats prometteurs pour la photoréduction de CO_2 .

En 1997, Neta et coll. ont reporté la réduction de CO_2 par des porphyrines de fer, dont FeTPPCl . Les TON obtenus sont de l'ordre de 70 en 150 h d'irradiation, pour une concentration en porphyrine de $10 \mu\text{M}$ et en TEA de $0,36 \text{ M}$, dans le DMF, sous irradiation entre 340 et 380 nm. En revanche, les rendements quantiques restent faibles et la porphyrine se dégrade rapidement. A la suite de cette étude et en reprenant le même système, Neta et coll. ont également étudié d'autres porphyrines de fer (solubles dans l'eau) par radiolyse,²³ des porphyrines de cobalt,²⁴ d'autres

macrocycles (corrines,²⁵ corroles,²⁶ phthalocyanine²⁷) de fer et de cobalt. Ils ont également dans certains cas utilisé un photosensibilisateur, le *p*-terphényle (*p*-TP).²⁸ Les résultats, en termes de TON, TOF et CS par rapport à CO sont résumés dans le Tableau II-1 ci-dessous :^b

Ligand	Métal	D ^c	<i>p</i> -TP	Solvant	t _{irr}	TON	TOF	CS	Réf.
TPP	Fe ^{III}	TEA 0,36 M	/	DMF	180 h	70			23
TMP						56			
TCPP						56			
TFPP						77			
OBTMP						35			
PFP						50			
TPP	Co ^{II}	TEA 0,36 M	/	ACN	200 h	80			24
T3FPP						40			
TCF ₃ PP						40			
TF ₅ PP						40			
TPP	Fe ^{III}	TEA 0,36 M	3 mM	DMF	20 h	32	9 h ⁻¹	0,66	28
	Co					62	17 h ⁻¹	0,38	
hydroxoCbl ^d	Co	TEA 0,36 M	3 mM	ACN/MeOH 9/1	25 h	42	5 h ⁻¹	0,4	25
cyanoCbl						42	7 h ⁻¹	0,45	
cobinamide						60	9,6 h ⁻¹	0,52	
TPP						32	0,8 h ⁻¹	0,03	
TBPc	Co	TEA 0,36 M	3 mM	ACN	4 h	40			27
tpfc	Co	TEA 0,36 M	3 mM	ACN	8 h	83		0,61	26
	Fe ^{IV}					42		0,4	
tdcc	Fe ^{IV}					52		0,4	
TPP	Fe ^{III}					54		0,61	
	Co ^{II}					48		0,4	
TPP	Fe ^{III}	TEOA 0,36M	3 mM	ACN	8 h	22		0,5	29
[ClO ₄] ²⁻	Fe ^{II}					20		1	

Tableau II-1 : récapitulatif des différents macrocycles de Fe et de Co étudiés par Neta et coll. et de leurs propriétés catalytiques.

Nous avons choisis de nous intéresser à l'étude de FeTPPCL, car c'est une molécule dont les propriétés électrocatalytiques ont été démontrées et étudiées dans le laboratoire. De plus, malgré un rendement quantique faible et une dégradation rapide, les TON observés restent intéressants pour un système de catalyse photochimique moléculaire homogène. Nous allons donc maintenant plus particulièrement nous intéresser à l'étude menée par Neta et coll. sur la photoréduction du CO₂ par FeTPPCL.^{23,28}

^b Les données non indiquées sont absentes des articles cités.

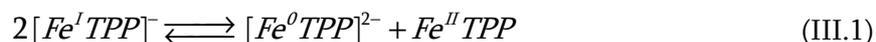
^c D : Donneur sacrificiel d'électrons.

^d Cbl : Cobalamine

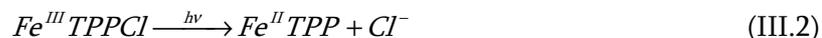
Dans la suite de ce manuscrit, les états au degré d'oxydation X de la porphyrine seront parfois notés $Fe^X TPP$, sans prendre en compte d'éventuelle(s) charge(s), pour des raisons de lisibilité. Par exemple, $Fe^I TPP$ et $[Fe^I TPP]^-$ ont donc la même signification ici. Pour la même raison, $Fe^X TPP$ désigne l'ensemble des tétraphénylporphyrines avec le fer au degré d'oxydation X , quels que soient les ligands axiaux (Cl , solvant...). Par ailleurs, pour désigner une porphyrine de fer quelconque au degré d'oxydation X (sans préciser les substituants du macrocycle), on utilisera $Fe^X P$.

◆ FeTPPCL

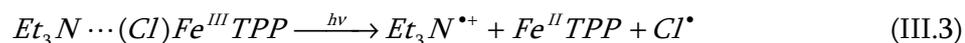
En se basant sur les études électrochimiques, Neta et coll. ont supposé qu'il était nécessaire de réduire $Fe^{III} TPPCl$ jusqu'au degré d'oxydation formel "0", *via* trois photoréductions successives, ou seulement deux dans le cas où $[Fe^0 TPP]^{2-}$ est obtenu par dismutation de $[Fe^I TPP]^-$ selon l'équation :



La première photoréduction ($Fe^{III} P$ vers $Fe^{II} P$) est connue dans la littérature pour se produire par irradiation de la bande de transfert de charge du ligand vers le métal (~ 340 nm)³⁰⁻³¹ selon l'équation :



Elle est néanmoins fortement accélérée (au moins 10 fois) en présence de TEA (notée, pour plus de précision, Et_3N dans les équations) à la concentration de 0,36 M, du fait de la réaction de photoréduction à proprement parler qui a lieu *via* l'excitation de la porphyrine.



En effet, $Fe^{III} TPPCl$ n'est pas suffisamment oxydante pour permettre sa réduction par la TEA dans son état fondamental, comme illustré sur la figure II-6 ci-dessous :

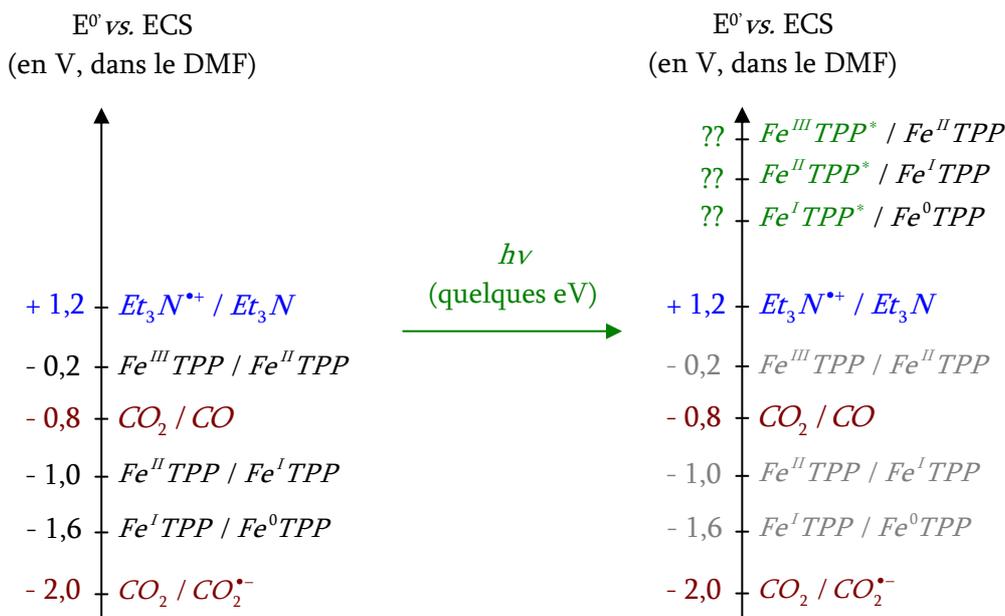
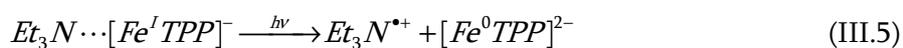
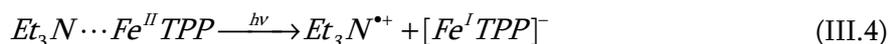


Figure II-6 : potentiels standards apparents des couples impliqués dans la photoréduction de CO_2 (gauche) avant et (droite) après irradiation de la porphyrine.

Il a été proposé que les étapes de photoréduction suivantes se produisent de la même façon :



Les traits en pointillés représentent ici (comme dans l'équation III.3) une ligandation possible, supposée par Neta et coll., de telle sorte que les réactions de photoréduction sont en réalité des réactions intramoléculaires. En effet, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}\text{Cl}$ écrite ainsi est pentacoordinée, et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ et $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{TPP}]^-$ sont tétracoordinées : elles peuvent encore accepter un ou deux ligands. L'hypothèse qu'une molécule de TEA vient occuper un de ces sites de coordination a donc été émise.

Neta et coll. ont également étudié l'influence de plusieurs paramètres sur la vitesse de ces réactions successives. La longueur d'onde d'irradiation importe particulièrement : les réactions sont rapides lorsque la solution est irradiée avec $\lambda > 325$ nm, 30 fois plus lentes si $\lambda > 385$ nm et 150 fois plus lentes si $\lambda > 420$ nm. La réaction ne semble donc pas se produire *via* une irradiation de la bande de Soret mais plutôt de la bande de transfert de charge, de plus haute énergie (~ 340 nm). Par ailleurs, les auteurs ont également noté qu'une variation de la concentration en TEA de 0,36 M à 0,06 M a deux fois plus d'influence sur l'efficacité de la photoréduction de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ en $\text{Fe}^{\text{I}}\text{TPP}$ (baisse de 80 %), que sur celle de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}\text{Cl}$ en $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$, ce qu'ils ont expliqué par l'affinité plus faible de la TEA avec $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ qu'avec $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}$.

Pour suivre le déroulement de ces réactions et estimer leur vitesse, Neta et coll. ont utilisé la spectrophotométrie UV-Vis. En effet (*cf.* Chapitre III), le spectre des porphyrines varie de manière significative en fonction du degré d'oxydation du complexe.³²⁻³³ La mesure du spectre d'absorption de la solution à intervalles de temps réguliers permet donc de suivre l'évolution des degrés d'oxydation et éventuellement des changements de ligandation (Fe^{II}TPP en (CO)Fe^{II}TPP principalement) en fonction du temps. Le tableau II-2 récapitule les longueurs d'onde des bandes d'absorption des différentes espèces de FeTPP d'après la littérature :

Espèce	Longueur d'onde en nm ^e (coefficient d'absorption molaire en L mmol ⁻¹ cm ⁻¹)	Réf. ^f
Fe ^{III} TPPCL	325 (31) ; 414 (83) ; 508 (8,3) ; 570 (4,3) ; 650 (1,5)	32-34
Fe ^{II} TPP	430 (162) ; 530 (6) ; 565 (8) ; 605 (5)	
[Fe ^I TPP] ⁻	330 (10) ; 395 (70) ; 425 (71) ; 509 (14) ; 606 (7) ; 665 (5) ; 710 (3)	
[Fe ⁰ TPP] ²⁻	360 (48) ; 460 (62) ; 525 (23)	
(CO)Fe ^{II} TPP	419 (210) ; 535 (20) ; 610 (3)	
Fe ^{II} TPPCL	442 (200)	
dimère	320 (24) ; 409 (80) ; 570 (7,5) ; 610 (4)	

Tableau II-2 : longueurs d'onde et coefficients d'absorption molaire des différents états de FeTPP et dérivés intervenant dans la photoréduction du CO₂.

Un dernier point important est le devenir du radical cation de la TEA résultant de la photoréduction des porphyrines, qui peut réagir avec une autre molécule de TEA selon :



Un des produits de la réaction est donc la TEA protonée, acide fort dont le pK_A est d'environ 10 dans l'acétonitrile.³⁵

Les études détaillées ci-dessus et dans le chapitre I portent sur un groupe de catalyseurs, les porphyrines de fer de type TPP, qui montrent d'une part des propriétés photocatalytiques intéressantes et d'autre part des propriétés électrocatalytiques remarquables (en particulier FeTDHPPCL et FeDF₅DDHPPCL, *cf.* Chapitre I). Enfin, ces catalyseurs sont relativement simples de synthèse et surtout à base de fer, un métal peu cher (0,16 euro le kg) et abondant.

^e Les longueurs d'onde en gras sont celles ayant plus particulièrement servi à caractériser les espèces dans ce travail.

^f Les données issues de ces références ont été obtenues dans des conditions proches mais néanmoins différentes de celles de notre travail. De légers écarts aux valeurs indiquées ici sont donc possibles, notamment à cause de la différence de solvant,³³ que ce soit pour les longueurs d'onde ou les coefficients d'extinction molaire.

3) Objet de l'étude

Au vu des travaux de la littérature, nous avons choisi de nous intéresser à la photoréduction du dioxyde de carbone par les porphyrines de fer Fe**TPP**Cl, Fe**TDHPP**Cl et Fe**DF₅DDHPP**Cl. Le but de notre étude est multiple :

- Etudier la photoréduction de CO₂ par Fe**TDHPP** et Fe**DF₅DDHPP** et évaluer leurs propriétés catalytiques, à la fois en comparaison avec Fe**TPP** en reprenant le système de Neta et coll., et en comparaison avec leurs propriétés en catalyse électrochimique ;
- Reprendre l'étude de la photoréduction de CO₂ par Fe**TPP**, notamment d'un point de vue cinétique, de façon à approfondir l'étude mécanistique publiée par Neta et coll. ;
- Etudier l'effet d'un ajout d'acides de Lewis et de Brønsted, et plus particulièrement du trifluoroéthanol (TFE), afin d'évaluer leur effet sur la catalyse photochimique, de le comparer avec celui obtenu en catalyse électrochimique et ainsi de tenter d'établir un schéma mécanistique.

Les sections suivantes présentent les résultats obtenus à la fois vis-à-vis des propriétés catalytiques des porphyrines étudiées mais aussi de l'élaboration des conditions adéquates pour l'étude de ces propriétés.

II. Résultats et discussions

En nous basant sur les travaux en catalyse électrochimique menés dans l'équipe, nous avons choisis d'étudier trois porphyrines de fer, dont les structures sont rappelées sur la figure II-7 ci-dessous :

- ◆ Fe**TPP**Cl, en tant que catalyseur de référence car déjà étudiée en électrochimie et en photochimie (*cf.* Chapitre I et section I de ce chapitre) ;
- ◆ Fe**TDHPP**Cl, des travaux ayant montré qu'elle était un bien meilleur électrocatalyseur que Fe**TPP**Cl grâce à la présence de groupements hydroxyles.³⁶ Ces derniers jouent un triple rôle : ils peuvent former des liaisons hydrogène stabilisatrices avec le CO₂, ils constituent une source de protons intramoléculaires et, par des effets inductifs électroattracteurs, ils permettent de rendre le potentiel standard du couple Fe^IP / Fe⁰P moins négatif ;

- ◆ **FeDF₅DDHPPCl**, qui montre des propriétés encore supérieures à celles de **FeTDHPPCl** du fait de la présence additionnelle d'atomes de fluor, électroattractifs, qui rendent le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{\text{I}}\text{P} / \text{Fe}^{\text{0}}\text{P}$ encore moins négatif.³⁷

Les potentiels standards des couples $\text{Fe}^{\text{I}}\text{P} / \text{Fe}^{\text{0}}\text{P}$ pour les trois porphyrines sont donnés dans le tableau II-3 ci-dessous :

Porphyrine	$E^0 ([\text{Fe}^{\text{I}}\text{P}]^- / [\text{Fe}^{\text{0}}\text{P}]^{2-})$ (en V vs. ECS dans le DMF)
FeTPP	- 1,69
FeTDHPP	- 1,57
FeDF₅DDHPP	- 1,49

Tableau II-3 : E^0 du couple $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{P}]^- / [\text{Fe}^{\text{0}}\text{P}]^{2-}$ pour les trois porphyrines étudiées.

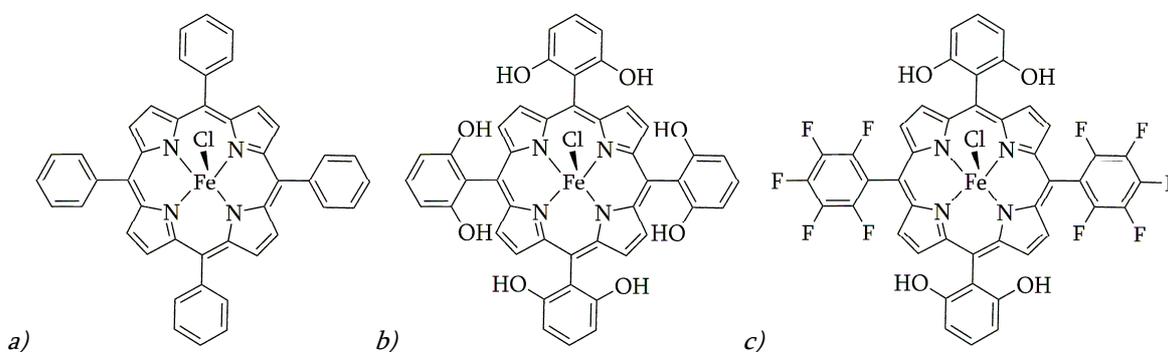


Figure II-7 : schéma des trois porphyrines étudiées : a) **FeTPP** ; b) **FeTDHPPCl** ; c) **FeDF₅DDHPPCl**.

1) Evolution spectrale

La préparation des solutions, la cellule utilisée et les analyses effectuées sont décrites en détail dans la section III-1 du chapitre IV. On rappelle ici qu'une solution étudiée contient typiquement entre 20 et 50 μM de porphyrine de fer (introduite sous la forme chlorure de fer III), 0,36 M de triéthylamine (donneur sacrificiel d'électrons) et éventuellement 50 mM de trifluoroéthanol (acide de Brønsted faible dans le DMF, *a priori* faible dans l'ACN).⁸ La solution est irradiée dans une cellule surmontée d'un volume mort de 23 mL (*cf.* Chapitre IV, figure IV-22) et thermostatée à 25 °C. La lampe d'irradiation est filtrée par 10 mm de verre OS (*cf.* Figure IV-5) et 2 cm d'eau, de manière à bloquer les longueurs d'onde inférieures à 280 nm ainsi que les infrarouges (pour éviter l'échauffement de la solution en cours d'expérience). L'évolution spectrale est suivie par spectrométrie UV-Vis.

⁸ Le pK_A du TFE n'est pas connu dans l'ACN, mais il est de 24 dans le DMF.⁴³

a) Sans ajout d'acide de Brønstedii. *Analyse type*

L'évolution spectrale d'une solution de FeTPP sans ajout d'acide est présentée dans la figure II-8 ci-dessous, séparée en quatre fenêtres pour faciliter la lecture des évolutions successives. L'évolution des solutions d'autres porphyrines et/ou contenant de l'acide seront présentées de la même manière.

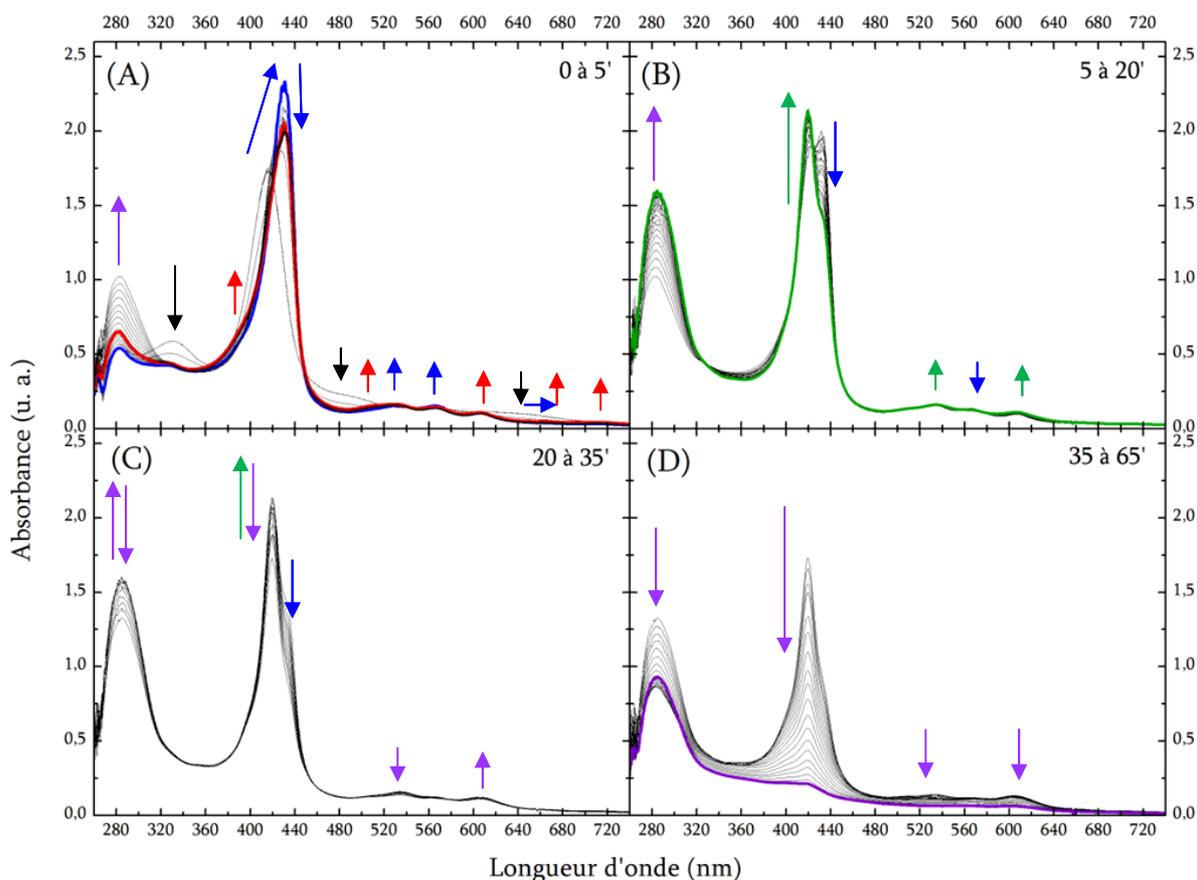


Figure II-8 : évolution spectrale de FeTPP_{Cl} durant la première heure d'irradiation.

FeTPP_{Cl} 21 μ M, TEA 0,36 M dans ACN saturé avec CO₂.

Les flèches symbolisent l'évolution des bandes d'absorption caractéristiques de : noires (\rightarrow) Fe^{III}TPP, bleues (\rightarrow) Fe^{II}TPP, rouges (\rightarrow) Fe^ITPP, vertes (\rightarrow) (CO)Fe^{II}TPP et violettes (\rightarrow) dégradation.

Le spectre initial est celui de Fe^{III}TPP, qui se caractérise par une bande de transfert de charge vers 330 nm, une bande de Soret vers 414 nm et des bandes Q vers 508 et 645 nm. La fenêtre (A) montre une évolution rapide et correspond aux cinq premières minutes d'irradiation : tout d'abord, la bande à 330 nm disparaît, la bande de Soret à 414 nm est substituée par une autre à 430 nm, plus intense et plus fine, et les bandes Q de Fe^{III}TPP sont remplacées par des bandes à 530 et 565 nm (flèches noires et bleues). Le spectre ainsi obtenu est attribué à Fe^{II}TPP (spectre bleu). Dans un second temps, les bandes caractéristiques de Fe^{II}TPP diminuent légèrement, et d'autres

bandes apparaissent, même si l'intensité est faible car la concentration stationnaire des espèces est faible. Il s'agit des bandes à 393 nm et à 508, 608, 565 et 712 nm, bandes caractéristiques de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ (spectre rouge). Dans les fenêtres (B) et (C) (5 à 35 min), la bande de Soret à 430 nm diminue pour être remplacée par une bande à 419 nm. De même, l'intensité de la bande Q à 565 nm diminue tandis que celle des bandes à 536 et 610 nm augmente. Ces changements sont caractéristiques de la formation de $(\text{CO})\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ (flèches et spectre verts). Enfin, on remarque tout au long de la mesure l'apparition puis la disparition d'une bande à 280 nm, ainsi qu'une diminution globale et continue de l'intensité des bandes, plus particulièrement à partir de la fenêtre (C). Elle marque une dégradation générale de la porphyrine (flèches et spectre violets). Notre interprétation est que cette dégradation correspond à une hydrogénation progressive du cycle porphyrinique : la perte de conjugaison explique l'absorption dans des domaines plus énergétiques, et sachant que de nombreux produits d'hydrogénation existent (chlorines, phlorines, bactériochlorines, isobactériochlorines, cf. Figure II-9 ci-dessous),³⁸ ceci peut aisément expliquer les évolutions de la bande à 280 nm.

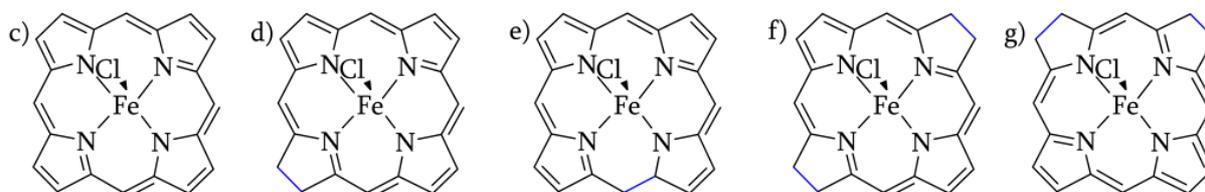


Figure II-9 : schéma d'une porphyrine et de ses principaux produits de dégradation mono- ou di-hydrogénés : (c) porphyrine, (d) chlorine, (e) phlorine, (f) bactériochlorine, (g) isobactériochlorine.

L'attribution des bandes caractéristiques de $(\text{CO})\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ a été faite grâce au spectre obtenu par irradiation d'une solution de FeTPPCl saturée avec du CO (cf. Figure II-10 ci dessous).

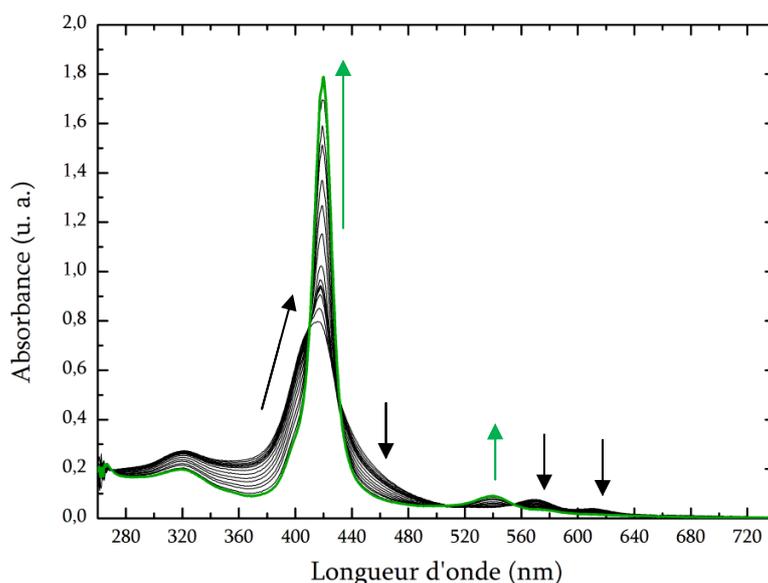


Figure II-10 : évolution spectrale de FeTPPCl ($10 \mu\text{M}$) en présence de TEA (10 mM) et de CO dans le DMF .

On observe une nouvelle fois que le spectre initial de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}$ évolue vers celui d'une espèce réduite, mais qui ne correspond pas à celui de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ (bandes caractéristiques à 430, 530 et 565 nm).³⁹⁻⁴⁰ En nous basant sur la littérature,²³ et connaissant la forte affinité des porphyrines de fer II pour CO,⁴¹⁻⁴² nous avons attribué le spectre de l'espèce obtenue à $(\text{CO})\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$, dont les bandes caractéristiques sont donc une bande intense de Soret à 419 nm et une bande Q à 538 nm (dans le DMF). Par ailleurs, en présence de CO, le spectre caractéristique de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ n'est pas observé : ceci semble donc indiquer que la formation de CO, dans les expériences de photoréduction de CO_2 par FeTPPCl , est ultérieure à la formation de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ et $\text{Fe}^{\text{I}}\text{TPP}$.

La formation de $(\text{CO})\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ a également été confirmée par spectroscopie IR. Pour une solution contenant FeTPP et TEA dans du DMF saturé en CO_2 , la figure II-11 ci-dessous présente la différence entre l'absorbance d'une solution irradiée avec celle de la même solution non irradiée. Pour chaque solution, nous avons soustrait à l'absorbance mesurée celle d'une solution ayant été préparée et irradiée de la même manière mais sans FeTPP . Les deux spectres (avec et sans irradiation) sont similaires, mis à part deux bandes à 1965 et 2048 cm^{-1} , en accord avec la littérature qui indique des valeurs de 1973 pour $(\text{CO})\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ et 2042 cm^{-1} pour $(\text{CO})_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$.⁴³

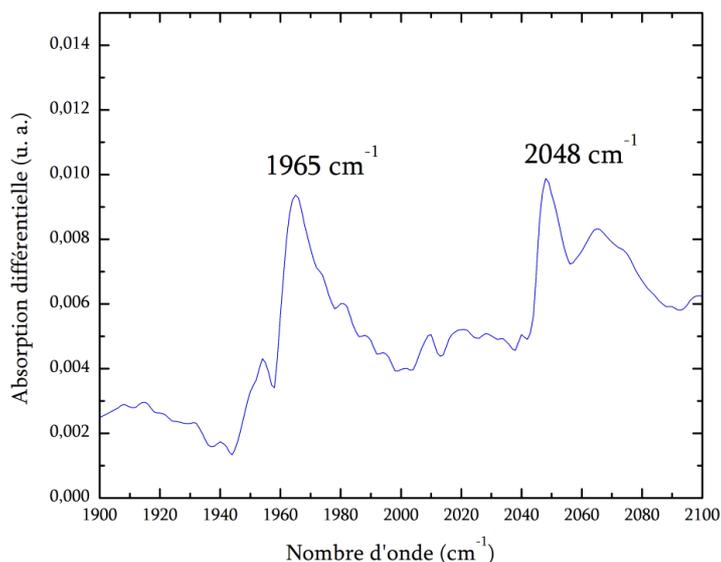


Figure II-11 : différence d'absorbance entre une solution irradiée et la même solution non irradiée. Les solutions contiennent 10 μM de FeTPP et 50 mM de TEA dans du DMF saturé en CO_2 .

iii. Comparaison entre les porphyrines

Les évolutions spectrales sont similaires pour les deux autres porphyrines utilisées dans notre travail, FeTDHPPCl et $\text{FeDF}_5\text{DDHPPCl}$: les longueurs d'onde sont légèrement différentes, mais les spectres, présentés dans les figures II-12 et II-13 ci-dessous, passent globalement par les mêmes étapes.

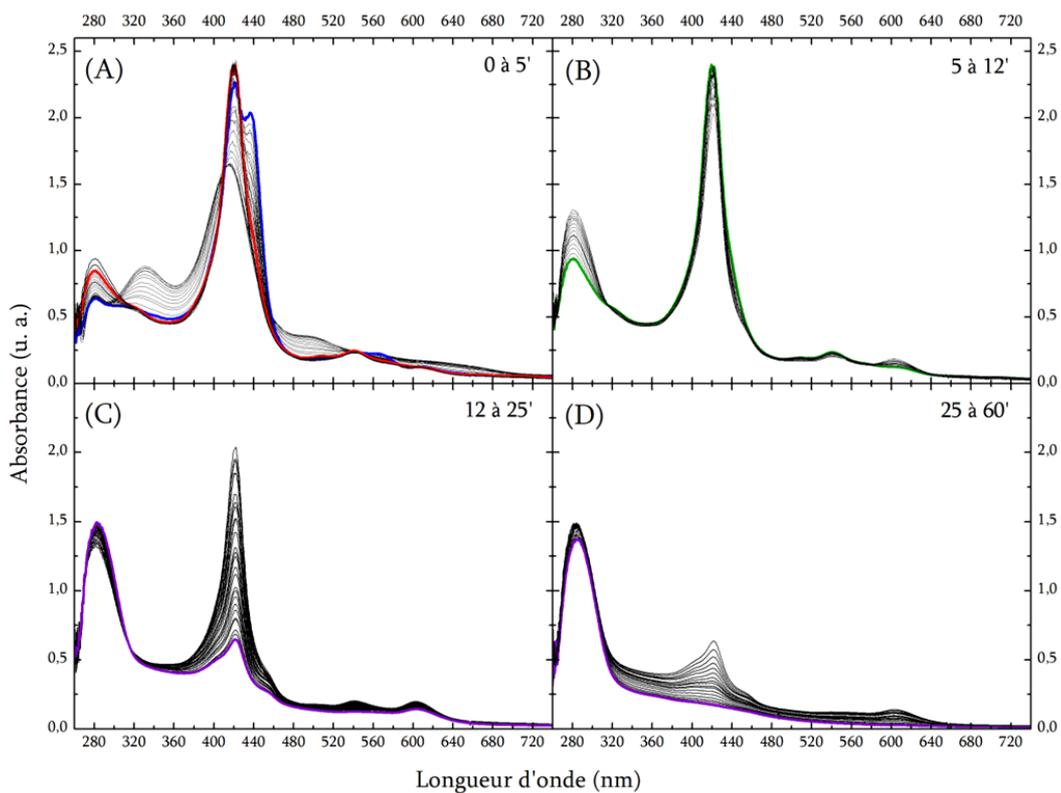


Figure II-12 : évolution spectrale de $FeTDHPPCl$ durant la première heure d'irradiation.
 $FeTDHPPCl$ $25 \mu M$, TEA $0,36 M$ dans ACN saturé avec CO_2 .

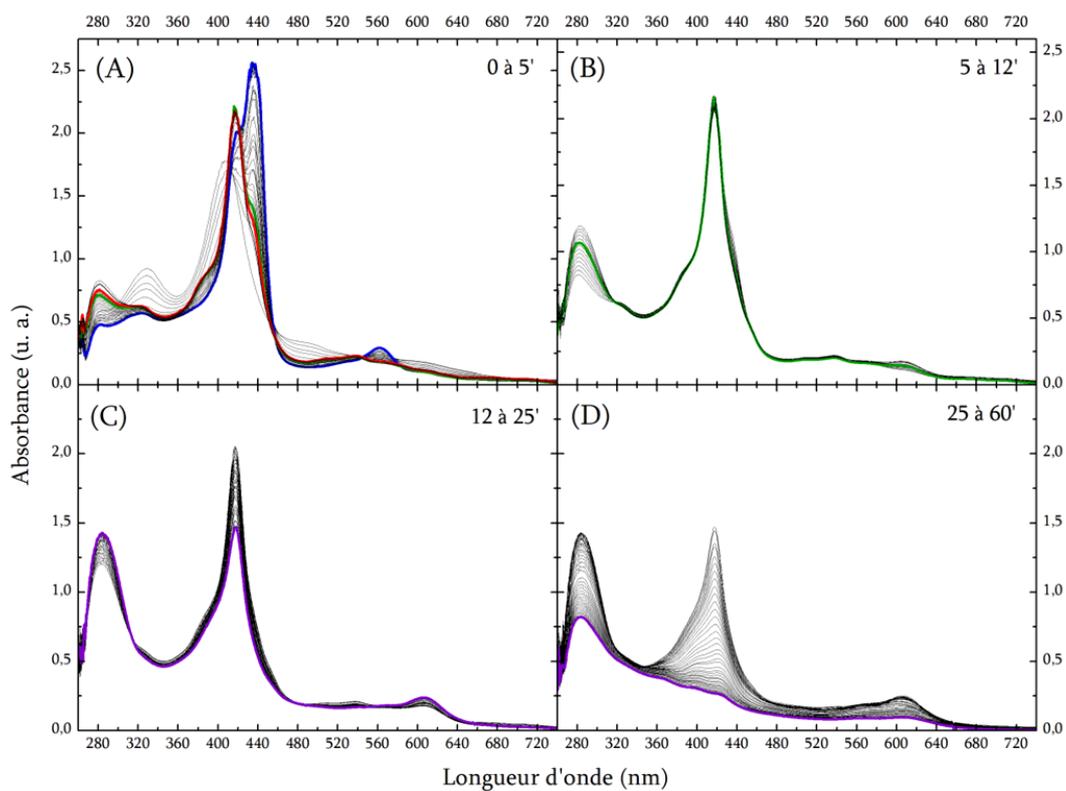


Figure II-13 : évolution spectrale de $FeDF_5DDHPPCl$ durant la première heure d'irradiation.
 $FeDF_5DDHPPCl$ $30 \mu M$, TEA $0,36 M$ dans ACN saturé avec CO_2 .

D'une manière générale, l'évolution semble plus rapide avec Fe^{III}TDHPP et Fe^{III}DF₅DDHPP qu'avec Fe^{III}TPP. D'une part, les spectres caractéristiques des espèces Fe^{II}P, Fe^IP et (CO)Fe^{II}P apparaissent presque simultanément au lieu d'être le fruit d'évolutions successives. Cela signifie que l'intervalle de mesure (10 s) est sans doute trop grand pour pouvoir observer ces transformations de façon distincte, contrairement au cas de Fe^{III}TPP. Cela pourrait donc indiquer une meilleure efficacité des réactions de photoréduction de la porphyrine. D'autre part, une dégradation significative intervient plus tôt (dès 12 min) et se produit plus rapidement pour ces deux composés. On remarque également que la bande d'absorption correspondant à Fe^IP est plus intense dans le cas de Fe^{III}DF₅DDHPPCl que pour les deux autres porphyrines, ce qui indique une concentration stationnaire plus importante de Fe^IDF₅DDHPP. Cela peut être le signe que l'intermédiaire Fe^IDF₅DDHPP est plus stable, du fait notamment de la délocalisation de la densité électronique par les atomes de fluor, qui ont un effet inductif attracteur. Une étude cinétique à une échelle de temps plus fine serait nécessaire pour identifier de manière certaine la cause de cette observation, mais elle serait difficile à mener de manière rigoureuse à cause notamment de la dégradation rapide des porphyrines.

b) Avec ajout d'un acide faible de Brønsted : le trifluoroéthanol

Les mêmes études ont été menées avec des solutions contenant en plus 50 mM de trifluoroéthanol (TFE), de manière à étudier l'influence d'un acide de Brønsted faible ($pK_A = 24$ dans le DMF,⁴⁴ inconnu dans l'ACN) sur les évolutions spectrales des différentes porphyrines. Les résultats sont présentés sur les figures II-14 à II-16 ci-dessous.

Si on compare les évolutions avec et sans TFE pour les trois porphyrines, on remarque que l'évolution est plus rapide, que ce soit pour les réductions successives de la porphyrine, la formation de (CO)Fe^{II}P ou la dégradation. Cela est particulièrement visible si on compare, par exemple, les cinq premières minutes d'irradiation de Fe^{III}TPP : sans acide (*cf.* Figure II-8), aucune signature de (CO)Fe^{II}TPP n'est observée, le spectre de Fe^{III}TPP est encore visible et continue d'évoluer entre 5 et 12 min (fenêtre (B)) alors qu'en présence d'acide (*cf.* Figure II-14), les bandes de Fe^{III}TPP ont presque disparu et (CO)Fe^{II}TPP est observée dès $t = 5$ min. La réaction semble également plus rapide pour Fe^{III}TDHPP, notamment la dégradation, mais la concentration initiale de porphyrine étant différente (entre 20 et 50 μ M),^h la comparaison directe est difficile. On peut

^h A cause de la formation de dimère, les solutions de porphyrine sont préparées juste avant chaque manipulation, ce qui suppose de peser des masses de porphyrine solide de l'ordre de 0,10 mg.

tout de même remarquer que $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TDHPP}$ ne met que 50 s pour se former en présence de TFE, contre 130 s en l'absence de TFE (*cf.* spectres bleus sur les figures II-12 et II-15). En revanche les concentrations de porphyrine avec et sans TFE pour $\text{Fe}^{\text{II}}\text{DF}_5\text{DDHPP}$ (*cf.* figures II-13 et II-16) sont très proches, ce qui permet une comparaison plus facile. Là encore, la formation de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{DF}_5\text{DDHPP}$ est plus rapide : 50 s avec TFE contre 100 s sans. De plus, si on fait l'hypothèse que dans la fenêtre (D) (25 à 60 min), la diminution de l'intensité des bandes n'est due qu'à la dégradation, on peut estimer le pourcentage de porphyrine dégradée en mesurant l'absorbance des bandes à des temps donnés : pendant 200 s (entre 1500 et 1700 s), 25 % de la porphyrine sont dégradés avec TFE contre 15 % sans. Les évolutions des trois porphyrines, et en particulier la dégradation, semblent donc être plus rapides avec que sans TFE.

Si on compare cette fois les porphyrines en présence de TFE entre elles, les remarques sont cette fois assez semblables à celle des porphyrines considérées sans TFE : l'évolution des spectres est plus rapide pour $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TDHPP}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{DF}_5\text{DDHPP}$ que pour $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$, et les bandes caractéristiques de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}$ sont plus marquées pour $\text{Fe}^{\text{II}}\text{DF}_5\text{DDHPP}$.

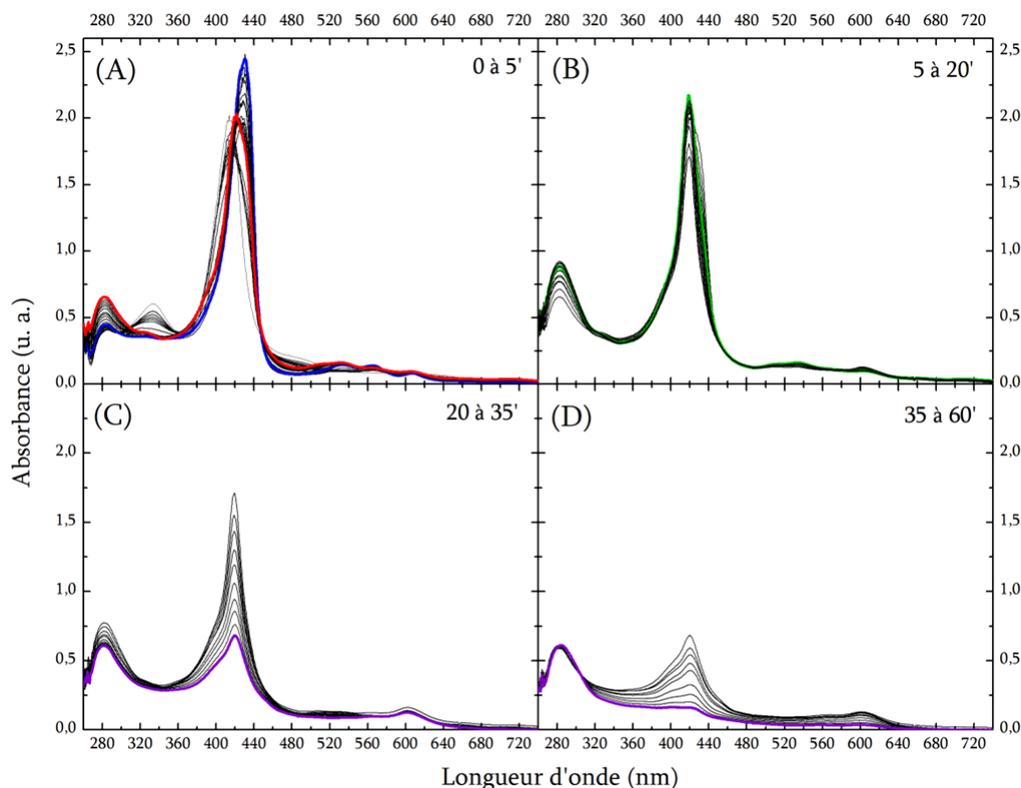


Figure II-14 : évolution spectrale de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ durant la première heure d'irradiation.
 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP} 24 \mu\text{M}$, $\text{TEA} 0,36 \text{ M}$, $\text{TFE} 50 \text{ mM}$ dans ACN saturé avec CO_2 .

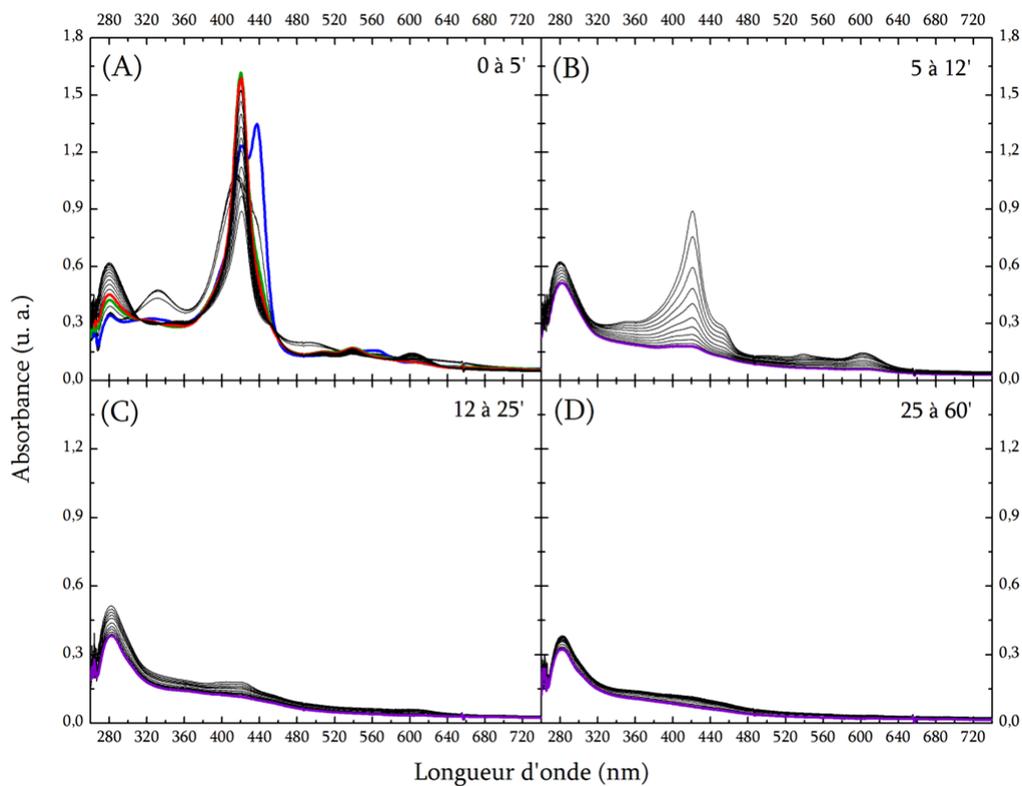


Figure II-15 : évolution spectrale de FeTDHPP durant la première heure d'irradiation.
 FeTDHPPCl 18 μ M, TEA 0,36 M, TFE 50 mM dans ACN saturé avec CO₂.

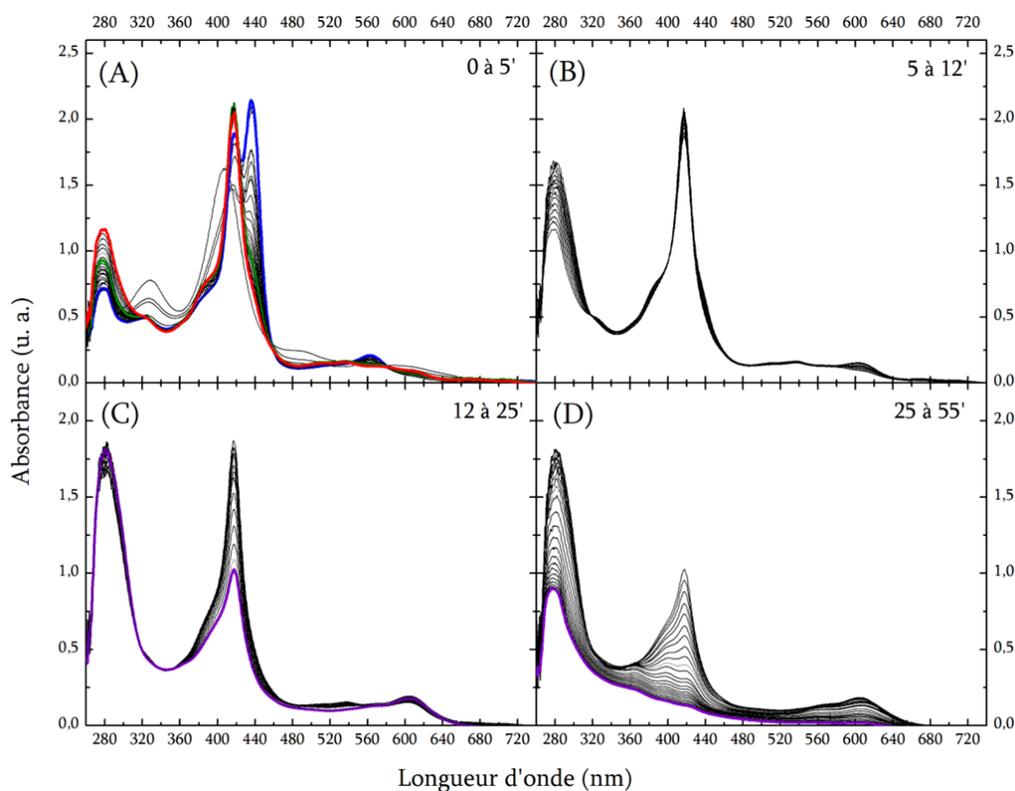


Figure II-16 : évolution spectrale de FeDF₅DDHPP durant la première heure d'irradiation.
 FeDF₅DDHPPCl 32 μ M, TEA 0,36 M, TFE 50 mM dans ACN saturé avec CO₂.

c) Effet de l'ajout d'un acide de Lewis

La littérature signale également l'effet de l'ajout d'acides de Lewis.⁴⁵ Nous avons voulu étudier l'effet de Mg^{2+} et Ca^{2+} , mais aucun des sels testés ($MgCl_2$, $MgSO_4$, $Mg(ClO_4)_2$ et $CaCl_2$) n'est soluble à une concentration significative (de l'ordre de 50 mM). Par ailleurs, l'ajout de sel pose la question du rôle du contre-anion ajouté et en particulier sa possible ligandation à la porphyrine, dont les conséquences sont difficiles à appréhender.

2) Analyse des produits de réduction

Afin d'évaluer les propriétés catalytiques des porphyrines de fer étudiées, les produits de réduction ont été identifiés et quantifiés. D'après la littérature, le produit majoritaire de la réduction du CO_2 par FeTPPCl est CO, que nous avons quantifié par chromatographie en phase gaz. Il est également possible d'obtenir des ions formiates comme autre produit de réduction, et les solutions ont donc été analysées par chromatographie ionique.

a) Analyse des quantités produites de gaz

i. *Résultats obtenus*

Les résultats obtenus par chromatographie en phase gaz pour la réduction de CO_2 par les trois porphyrines de fer sont présentés sur la figure II-17. Pour tous les échantillons, H_2 a été détecté en plus de CO. D'après la littérature,⁴⁶ l'origine la plus probable de H_2 est la réduction par les porphyrines des protons présents dans la solution (eau résiduelle, TEA et ses produits d'oxydation, TFE). Les quantités de H_2 produites influent sur la sélectivité catalytique de la réaction de réduction, et sont donc également présentées sur la figure II-17 ci-dessous.

Dans le chapitre I, la notion de TON a été définie ainsi :

$$TON = \frac{\text{nombre } \textit{maximum} \text{ de moles formées du } \textit{produit recherché}}{\text{nombre de moles de } \textit{catalyseur introduit}}$$

où il est sous-entendu que le catalyseur est unique. Dans notre cas, nous avons constaté une dégradation rapide de la porphyrine, complète dans des temps compris entre 30 et 90 min. Cependant, nous avons observé une production de CO et H_2 (produits de réduction) sur des temps beaucoup plus longs, de l'ordre de la dizaine d'heures (*cf.* Figure II-17). Nous convenons donc de noter TON la quantité de matière totale de gaz produite (*cf.* Chapitre IV) divisée par la quantité de matière totale de porphyrine introduite initialement, ce qui revient à ne pas différencier la porphyrine et ses produits de dégradation en tant que catalyseurs de la réduction de CO_2 , et à

considérer des TON globaux. Les TOF étant obtenues à partir des TON ainsi calculés, elles sont sujettes aux mêmes restrictions. Notons que les concentrations en CO formé données par Neta et coll. ont été établies de la même façon : la dégradation de la porphyrine et la réduction de CO₂ par les produits de dégradation, en particulier la chlorine, ont également été mentionnées dans leurs travaux.²³

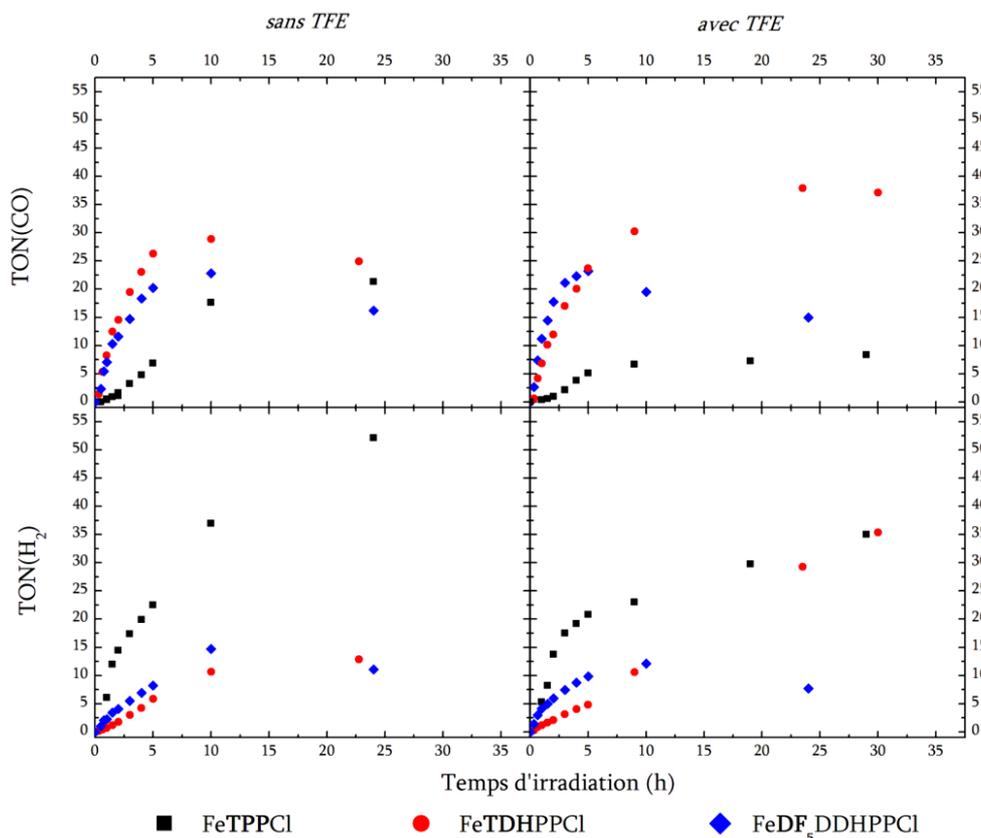


Figure II-17 : TON en CO (haut) et H₂ (bas) obtenus en l'absence (gauche) et en présence (droite) de TFE (50 mM) pour les trois porphyrines : (■) FeTPPCl, (●) FeTDHPPCl et (◆) FeDF₅DDHPPCl.

La figure II-17 présente comme un tableau à double entrée : en ligne sont reportés les TON en CO (en haut) et H₂ (en bas), et en colonne sont reportés les TON obtenus en l'absence (à gauche) et en présence (à droite) de 50 mM de TFE, avec en abscisse le temps d'irradiation.

ii. Comparaison des porphyrines entre elles en l'absence de trifluoroéthanol

Comparons tout d'abord les quantités et la nature des gaz produits par les trois porphyrines en l'absence de TFE, reportées sur la figure II-18 ci-dessous. Le premier point remarquable est que, contrairement à ce qui est décrit dans la littérature par Neta et coll.,²³ FeTPPCl produit majoritairement du H₂, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres porphyrines. Les conditions expérimentales étant identiques, seule la nature de la porphyrine, et en l'occurrence des substituants des groupements phényles du macrocycle, peut expliquer cette différence.

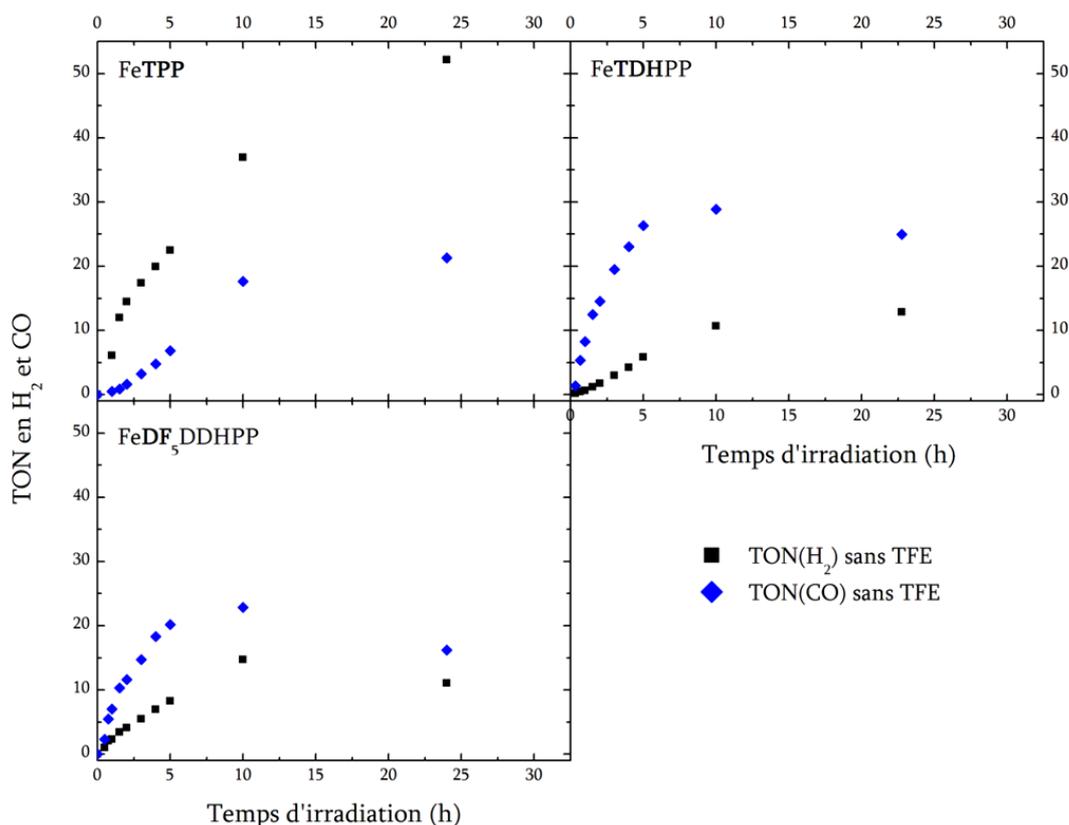


Figure II-18 : TON de (◆) CO et (■) H₂ en l'absence de TFE pour les trois porphyrines.

Si l'on considère là encore que H₂ provient certainement de la réduction des protons, la voie la plus probable pour cette réaction⁴⁶ est la formation d'un hydrure **H-FeP** par réaction de **Fe⁰P** avec un proton selon l'équation :



Cette réaction est en compétition avec la formation de l'adduit **CO₂-FeP** décrit par la réaction :



On suppose donc que la nature des substituants des phényles modifie nettement la compétition entre ces deux voies réactionnelles possibles pour Fe⁰P.

Le deuxième point remarquable concerne l'aspect des courbes obtenues. Avant de les analyser, remarquons d'abord que la plupart d'entre elles présentent une augmentation d'abord rapide puis plus lente, jusqu'à mener à un palier, voire une diminution de la quantité de gaz produite. Cette diminution n'a pas de sens physique et est très certainement due à l'accumulation de fuites, trop importantes pour pouvoir être compensées de manière rigoureuse par la méthode décrite dans le chapitre IV (*cf.* section III-1). Dans la suite de ce chapitre, pour l'interprétation des données et l'élaboration du mécanisme réactionnel proposé (*cf.* section II-3), nous avons donc pris le parti de

n'analyser les données que jusqu'à un temps d'irradiation inférieur ou égal à 10 h pour les solutions sans TFE. Après cela, les fuites et/ou la dégradation des porphyrines rendent difficile une analyse fiable.

Pour Fe^{TDH}PP et Fe^{DF₅DDH}PP, les courbes présentent donc une montée rapide dès le début de l'irradiation, puis cette courbe s'infléchit jusqu'à présenter un palier, ou du moins une zone de pente très faible par rapport à la pente initiale. Cette inflexion et ce palier traduisent le ralentissement puis l'arrêt de la production de gaz, sans doute dus à une dégradation totale du cycle porphyrinique. Cependant, dans tous les cas, la production de gaz continue après la disparition de la signature spectrale de la porphyrine (constatée au bout d'une heure par UV-Vis). Cela tend à confirmer le fait que certains produits de dégradation des porphyrines semblent être aptes à réduire le CO₂ et les protons, éventuellement d'une manière moins efficace, comme l'ont également constaté Neta et coll.²³

L'allure des courbes pour Fe^{TPP} est différente et présente un point d'inflexion aux temps d'irradiation courts : la production de CO et H₂ est d'abord faible voire nulle. Ceci semble en accord avec l'analyse faite des spectres UV-Vis et le fait qu'ils montrent une évolution plus lente : les formations de Fe^{II}TPP puis Fe^ITPP, et enfin (CO)Fe^{II}TPP sont rigoureusement successives à l'échelle de la mesure. En admettant que le CO nécessaire à la formation de (CO)Fe^{II}TPP provient essentiellement de la réduction de CO₂, alors la relative lenteur de formation de (CO)Fe^{II}TPP et la période d'induction observée dans la production de gaz semblent indiquer toutes deux soit un rendement quantique plus faible pour la formation de Fe^{II}TPP, Fe^ITPP et Fe⁰TPP par photoréduction, soit une efficacité moindre pour la réaction de Fe⁰TPP avec les protons et le CO₂.

Enfin, on peut remarquer que le TON en CO obtenu pour Fe^{TPP} au niveau du palier est de 21, ce qui est du même ordre que le TON trouvé par Neta et coll. à des temps d'irradiation comparables, même si dans leur cas le plateau est beaucoup plus tardif (vers 50 h).²³ En revanche, ses propriétés catalytiques semblent bien inférieures à celles observées en électrochimie. C'est également le cas pour Fe^{TDH}PP et Fe^{DF₅DDH}PP, pour lesquelles les TON au niveau du plateau se situent à 29 et 23, respectivement. La dégradation des porphyrines est sans doute un des facteurs clés expliquant cette différence de performances catalytiques. De la même manière, la sélectivité des trois porphyrines est très différente de celle constatée en électrochimie (rendements faradiques en CO compris entre 98 et 100 %). Dans notre cas, la sélectivité en CO est de 10 % pour Fe^{TPP}, 93 % pour Fe^{TDH}PP et de 76 % pour Fe^{DF₅DDH}PP (en ne considérant que H₂ comme autre

produit de réduction) pour des mesures effectuées après 1 h d'irradiation, c'est-à-dire jusqu'à la dégradation quasi-complète de la porphyrine.

iii. En présence de trifluoroéthanol

En présence d'acide, les spectres UV-Vis ont souligné des évolutions et une dégradation plus rapides des porphyrines. Pour les mêmes raisons qu'en l'absence d'acide et du fait de ces évolutions plus rapides, les données ne seront considérées que pour un temps d'irradiation inférieur ou égal à 5 h. Les figures II-19 et II-20 ci-dessous présentent les résultats obtenus pour les trois porphyrines en l'absence et en présence de 50 mM de TFE :

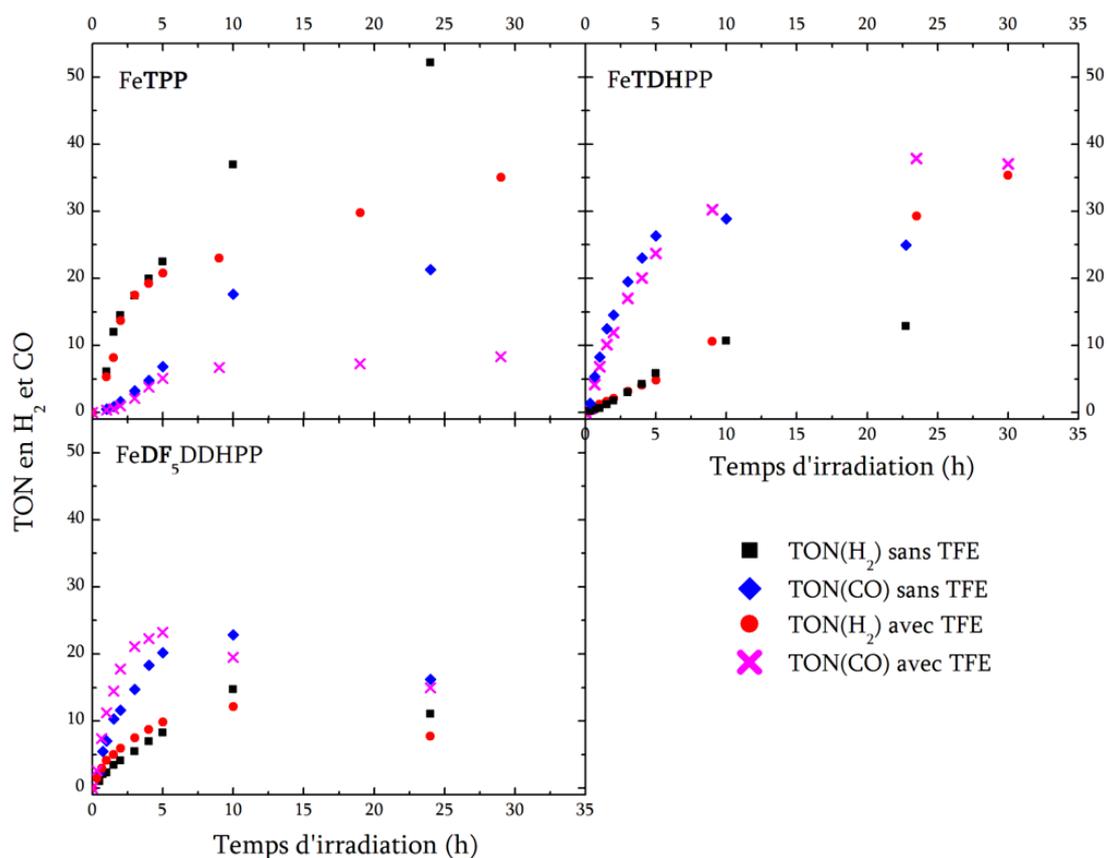


Figure II-19 : TON de CO et H₂ produits avec et sans TFE pour les trois porphyrines.

De manière à quantifier la cinétique de production de gaz des différentes porphyrines, nous avons, en première approximation, fait l'hypothèse que la production de gaz était linéaire en fonction du temps. Ceci n'est cependant cohérent qu'à des temps courts, lorsque la dégradation de la porphyrine n'affecte pas significativement ses propriétés catalytiques.

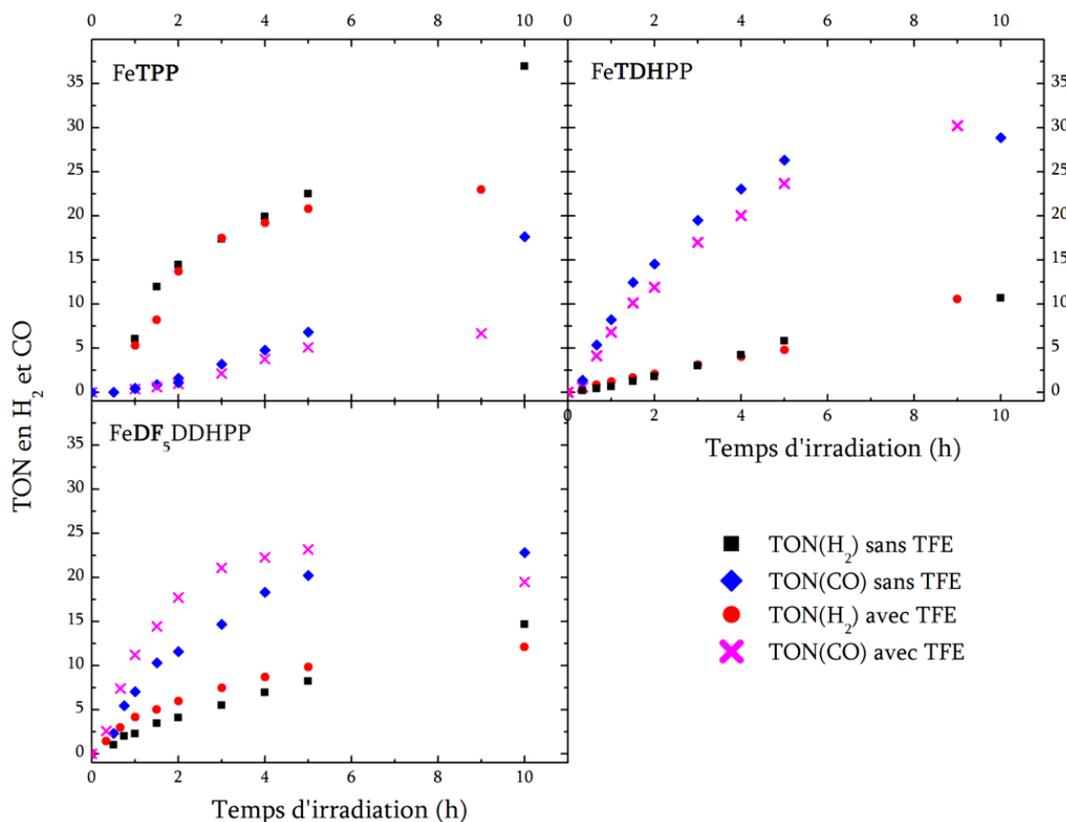


Figure II-20 : TON de CO et H₂ produits avec et sans TFE pour les trois porphyrines, aux temps courts.

Nous nous sommes donc restreints à la première heure d'irradiation pour évaluer de façon raisonnable les TOF, présentées dans le tableau II-4 ci-dessous :

Porphyrine	TOF en h ⁻¹ (R ²) ⁱ CO sans TFE	TOF en h ⁻¹ (R ²) CO avec TFE	TOF en h ⁻¹ (R ²) H ₂ sans TFE	TOF en h ⁻¹ (R ²) H ₂ avec TFE
FeTPP	/	/	5,5 (0,962)	5,9 (0,950)
FeTDHPP	7,7 (0,991)	6,3 (0,987)	0,6 (0,996)	1,2 (0,987)
FeDF ₅ DDHPP	6,7 (0,979)	10,2 (0,992)	2,4 (0,986)	4,3 (0,997)

Tableau II-4 : TOF obtenues après 1 h d'irradiation pour les trois porphyrines.

Le premier point remarquable est que, pour FeTPP, il est impossible de calculer une TOF pour la première heure d'irradiation, car la production de CO est trop faible pour être quantifiée, que ce soit avec ou sans TFE. Si on considère la quantité de CO produit entre t = 1 h et t = 3 h, on obtient TOF(CO)_{sans TFE} = 0,9 h⁻¹ (R² = 0,958) et TOF(CO)_{avec TFE} = 0,8 h⁻¹ (R² = 0,978).

De plus, l'effet du TFE semble peu significatif en comparaison de celui observé en électrochimie : pour FeTPP, en présence de la même concentration en TFE, les analyses faites par l'équipe en catalyse électrochimique montrent une accélération de la réaction de l'ordre d'un facteur 10. Pour les mêmes proportions en TFE, c'est-à-dire pour 1000 équivalents, l'accélération

ⁱ R² : coefficient de corrélation

est cette fois d'un facteur 10^4 .⁴⁷ Dans notre cas, la différence entre les TON mesurés après 5 h d'irradiation avec et sans TFE est faible : de 10 à 25 % pour CO (cf. Tableau II-5). Quant à la TOF, elle augmente de 50 % pour FeDF₅DDHPPCl, tandis qu'elle diminue de 18 % pour FeTDHPP et de 13 % pour FeTPP. La production de H₂ montre des variations du même ordre de grandeur : les TON varient de 8 à 22 % et les TOF augmentent de 79 % pour FeDF₅DDHPP, 81 % pour FeTDHPP et 7 % pour FeTPP.

Porphyrine	TON CO sans TFE	TON CO avec TFE	TON H ₂ sans TFE	TON H ₂ avec TFE	CS sans TFE	CS avec TFE
FeTPP	6,9	5,1	22,4	21,0	0,23	0,19
FeTDHPP	26,5	23,8	5,9	4,8	0,81	0,83
FeDF ₅ DDHPP	20,2	23,2	8,0	9,8	0,72	0,70

Tableau II-5 : TON et sélectivités catalytiques obtenus après 5 h d'irradiation pour les trois porphyrines.

L'effet du TFE est donc peu significatif en ce qui concerne les quantités de gaz produites, que ce soit pour H₂ ou CO ; les sélectivités catalytiques restent donc sensiblement les mêmes. L'ajout d'acide affecte également assez peu la vitesse de production de CO, les effets observés sont dans tous les cas bien plus faibles que ceux que l'on aurait pu attendre en se basant sur les études de catalyse électrochimique, même pour FeDF₅DDHPP où l'influence de l'acide est la plus marquée. Par ailleurs, la production de H₂ est bien supérieure à celle observée en électrochimie. Enfin, d'après les analyses des spectres UV-Vis, l'ajout de 50 mM de TFE accélère significativement la dégradation des trois porphyrines.

Que soit avec ou sans TFE, le comportement des trois porphyrines est très différent de celui décrit dans la littérature. Cela suppose une différence fondamentale entre notre système et celui étudié en électrochimie. Cependant, avant de proposer un mécanisme, il reste à vérifier d'une part que les quantités de CO et H₂ observées proviennent bien de la photoréduction du CO₂ par les porphyrines de fer, et d'autre part qu'il n'y a pas d'autre produit de réduction formé.

iv. Solutions témoins

Afin de vérifier que les quantités de CO et H₂ détectées lors des études décrites ci-dessus proviennent bien de la photoréduction du CO₂ par les porphyrines de fer, nous avons également étudié la quantité de gaz produite par des solutions dans lesquelles un des composants est absent : la porphyrine, le CO₂ ou la TEA.

- ❖ En l'absence de porphyrine

La figure II-21 ci-dessous présente les quantités de gaz produites dans des solutions sans porphyrine, en l'absence et en présence de TFE. Les résultats sont présentés à la fois sous forme de quantité de matière et, pour faciliter la comparaison avec les solutions contenant de la porphyrine, sous forme de TON simulés, calculés comme si la solution contenait 30 μM de porphyrine, et mis à la même échelle que la figure II-19.

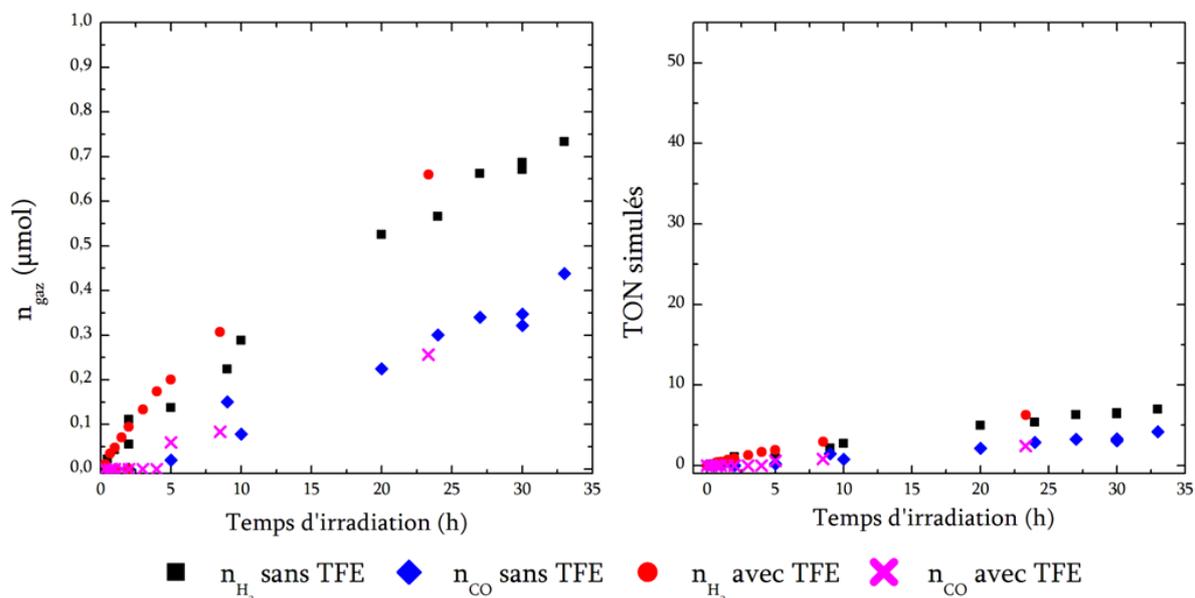


Figure II-21 : quantités et TON simulés en CO et H₂ produits par des solutions sans porphyrine. TEA 0,36 M, éventuellement TFE 50 mM, dans ACN saturé en CO₂.

Les quantités de CO et H₂ produites restent très faibles, et donc négligeables devant celles produites par des solutions contenant de la porphyrine. On remarque également que l'ajout d'acide a peu d'effet.

❖ En l'absence de CO₂ (solution sous argon)

L'étude a été menée sur une solution contenant 15 μM de FeTPP et 0,36 M de TEA dans de l'ACN saturé en argon. L'évolution spectrale est donnée sur la figure II-22 ci-dessous. Le suivi cinétique des quantités de gaz produites n'a pas été effectué, mais une mesure a été effectuée après 6,5 h d'irradiation. Des TON de 32 pour H₂ et de 0 pour CO ont été obtenus. Le fait que le TON pour CO soit nul dans ces conditions indique que le CO₂ est à la source de la formation de CO. On remarque de plus que la formation de (CO)Fe^{III}TPP est particulièrement tardive, ce qui est cohérent avec le fait que le seul CO formé ici provient d'un processus de dégradation (photolyse du solvant par exemple),⁴⁸ qui en produit beaucoup moins que la photoréduction de CO₂. Le fait que le TON de H₂ soit légèrement supérieur à celui obtenu en présence de CO₂ (≈ 22) semble

indiquer, de nouveau, une compétition entre la formation de l'hydrure et celle de l'adduit avec CO₂, compétition qui disparaît dans le cas présent puisque CO₂ est absent.

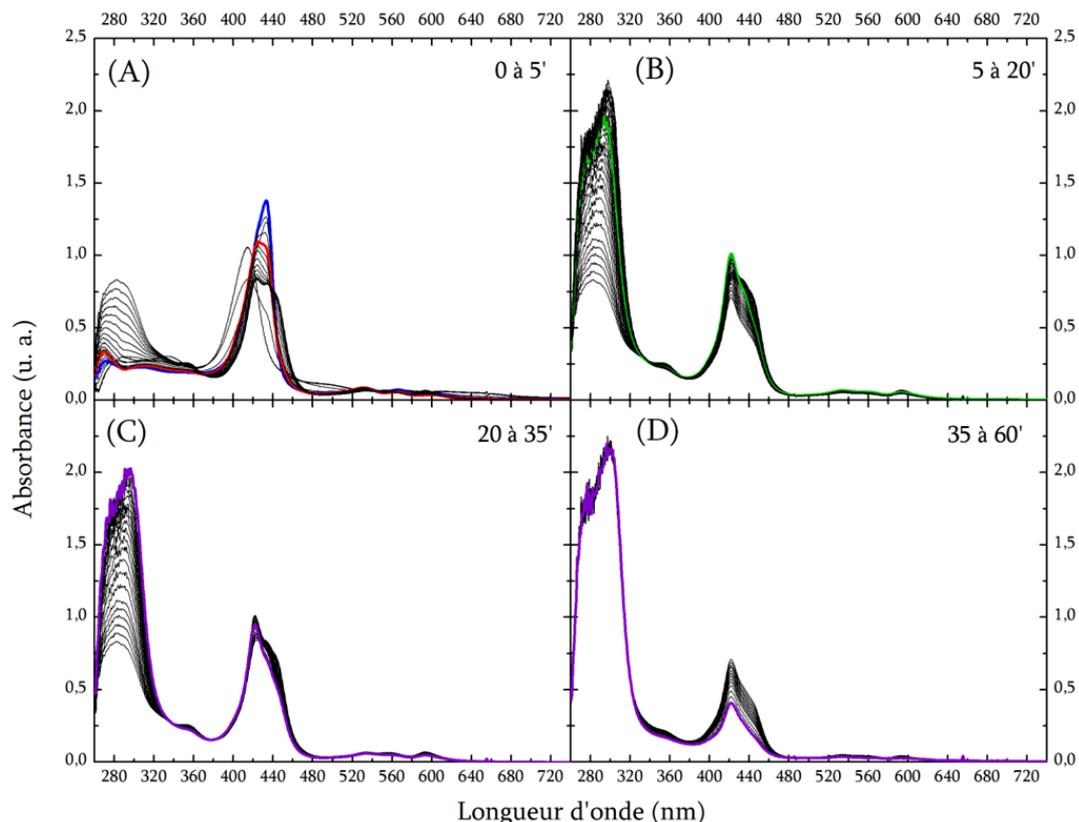


Figure II-22 : évolution spectrale d'une solution de FeTPP avec TEA mais sans CO₂.
FeTPP 15 μM, TEA 0,36 M dans ACN saturé avec de l'argon.

❖ En l'absence de donneur sacrificiel d'électrons (TEA)

L'évolution d'une solution contenant FeTPP sans TEA dans de l'ACN saturé avec CO₂ est présentée sur la figure II-23 ci-dessous. La fenêtre (A) montre que le spectre initial de Fe^{III}TPP évolue vers une bande plus intense mais dont la longueur d'onde (423 nm) ne correspond pas à celle attribuée jusqu'ici à Fe^{II}TPP (430 nm). Nos mesures de spectroélectrochimie (*cf.* Chapitre III, section III) nous ont néanmoins permis d'attribuer cette bande à l'espèce Fe^{II}TPP non ligandée par la TEA. Cette espèce présente également une bande Q à 535 nm. Remarquons que cette évolution est bien plus lente qu'en présence de TEA, car la réduction de Fe^{III}TPP en Fe^{II}TPP se fait ici uniquement par irradiation de la bande à transfert de charge (coupure homolytique), et n'est pas accompagnée par la réaction avec la TEA.

Cette bande disparaît ensuite lentement (entre 10 et 40 min, fenêtre (B)) pour donner le spectre caractéristique de (CO)Fe^{II}TPP. L'étude cinétique en GC n'a pas été réalisée, mais un prélèvement effectué après 6 h d'irradiation montre des quantités de CO et H₂ comparables à celles obtenues en

l'absence de porphyrine. Un processus de dégradation est là encore la source probable de CO, ce qui explique la formation tardive (et lente) de $(\text{CO})\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ par rapport aux solutions avec TEA.

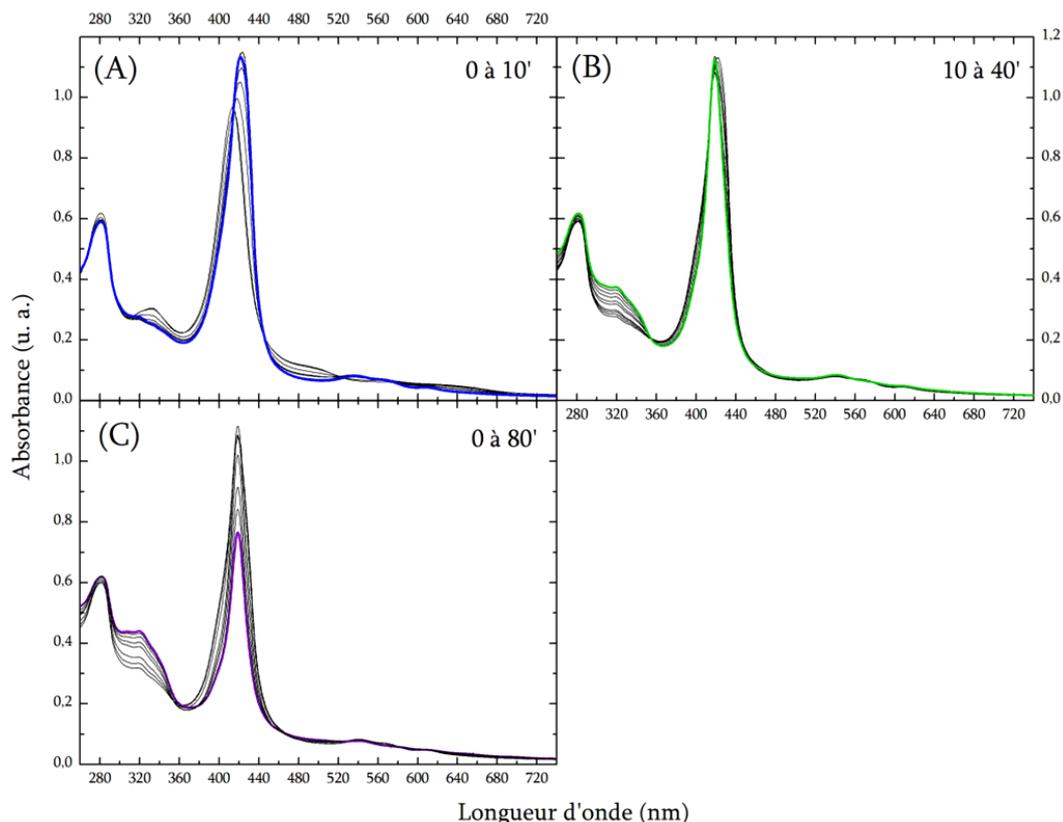


Figure II-23 : évolution spectrale d'une solution de FeTPP en l'absence de donneur sacrificiel d'électrons. FeTPPCl $12\ \mu\text{M}$ dans ACN saturé avec CO_2 .

Le spectre s'atténue ensuite globalement à cause de la dégradation de la porphyrine (fenêtre (C)). Cette dégradation est également beaucoup plus lente qu'en présence de TEA, ce qui semble indiquer que, dans ce dernier cas, elle intervient majoritairement à partir de $\text{Fe}^{\text{I}}\text{P}$ ou $\text{Fe}^{\text{0}}\text{P}$, qui ne sont pas générés ici.

Les solutions témoins nous indiquent qu'à la fois la porphyrine et le CO_2 sont nécessaires à l'obtention de quantité significative de CO. Cela nous permet d'affirmer que le CO provient bien majoritairement de la photoréduction du CO_2 par les porphyrines de fer réduites.

b) Analyse des quantités produites d'ions formiates

Un autre produit régulièrement observé lors de la réduction de CO_2 est l'ion formiate, autre produit de réduction à deux électrons. Une voie possible pour sa formation est la réaction d'un hydrure avec CO_2 selon la réaction :



Dans la mesure où nous avons supposé que la formation du dihydrogène détecté était due à la réduction des protons *via* la formation d'un hydrure **H-FeP**, il est alors envisageable qu'il y ait aussi formation d'ions formiates dans notre système. Par ailleurs, lors de l'analyse des quantités de gaz produites, les sélectivités catalytiques ont été calculées uniquement en considérant H₂ et CO. Ce raisonnement n'est correct que si aucun autre produit de réduction n'est observé.

Le protocole suivi pour l'analyse par chromatographie ionique est décrit dans le chapitre IV. Les TON en ions formiates mesurés en fonction du temps pour trois échantillons sont reportés sur la figure II-24 ci-dessous. Les échantillons contiennent entre 21 et 28 μM de FeTPP et 0,36 M de TEA dans de l'acétonitrile saturé en CO₂.

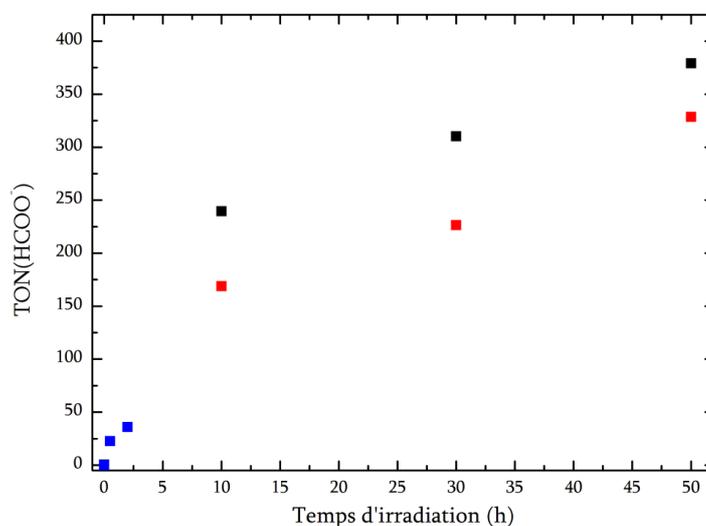


Figure II-24 : TON en ions formiates en fonction du temps d'irradiation, obtenus pour trois concentrations en FeTPP : ■ = 21 μM , ■ = 27 μM et ■ = 27 μM . Toutes les solutions contiennent 0,36 M de TEA dans de l'ACN saturé en CO₂.

Deux choses sont particulièrement remarquables : la première est que les valeurs des TON obtenus sont de l'ordre de 200 après 10 h d'irradiation, ce qui semble indiquer que le produit majoritaire de la photoréduction du CO₂ par FeTPP est en réalité HCOO⁻. La seconde est que les manipulations semblent peu reproductibles, puisqu'un écart de 43 % est observé entre deux échantillons différents (pour t = 10 h).

De la même manière que pour CO et H₂, il convient de s'assurer que les ions formiates formés proviennent bien de la photoréduction de CO₂ par la porphyrine. Une solution contenant uniquement 0,36 M de TEA dans de l'ACN saturé en CO₂ a donc été analysée de la même manière. Comme précédemment, les résultats sont présentés sur la figure II-25 en concentration et en TON simulés, en prenant une concentration de référence en FeTPP de 27 μM :

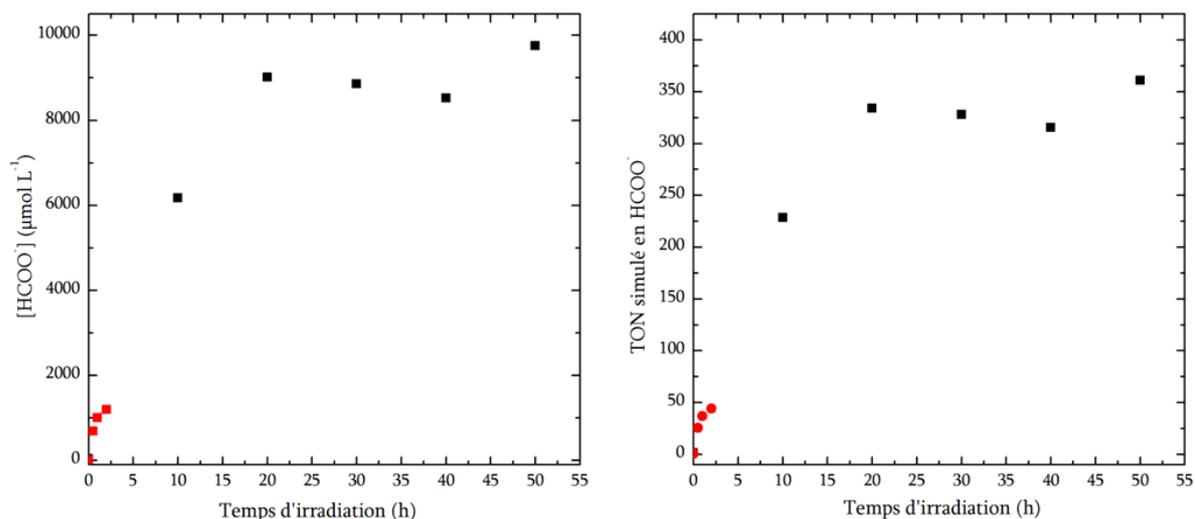


Figure II-25 : concentration et TON simulés (avec $[FeTPP]$ égale à $27 \mu\text{M}$) en ions formiates pour deux échantillons contenant $0,36 \text{ M}$ en TEA dans de l'ACN saturé en CO_2 .

On remarque que les TON simulés obtenus ici sont du même ordre de grandeur que les TON obtenus avec la porphyrine. Il semblerait donc que les ions formiates ne proviennent pas de la réduction de CO_2 par FeTPP. Il convient alors de déterminer leur origine, et nous avons tout d'abord soupçonné une dégradation du solvant et/ou de la TEA. Pour tester cette hypothèse, nous avons réalisé la même étude que précédemment sur une solution contenant $0,36 \text{ M}$ de TEA dans de l'ACN saturé en argon : si les ions formiates observés proviennent du solvant ou de la TEA, alors le gaz saturant la solution ne devrait avoir que peu d'influence. L'étude en fonction du temps d'irradiation n'a pas été réalisée, mais au bout de 3 h d'irradiation, nous avons obtenu $[HCOO^-] = 7 \mu\text{mol L}^{-1}$, ce qui correspond à un TON simulé de 0,26, très inférieur à celui observé en présence de CO_2 . Une étude a également été réalisée de la même manière sans irradiation, sans TEA, ainsi que pour de l'acétonitrile placé dans des piluliers scellés avec de la pâte siliconée (*cf.* Chapitre IV) afin de s'assurer que celle-ci ne relarguait pas d'ions formiates. Ces analyses ont donné des concentrations en ions formiates du même ordre de grandeur que la manipulation sous argon, c'est-à-dire très petites par rapport à celles obtenues sous CO_2 .

Il semblerait donc que la formation d'ions formiates nécessite l'irradiation de TEA en présence de CO_2 . Le mécanisme n'est pas encore connu à ce jour, mais les concentrations en solution de la TEA et du CO_2 étant grandes ($0,36$ et $0,27 \text{ M}$ ⁴⁹ respectivement), la présence d'un palier pour la production d'ions formiates, à une concentration de l'ordre de 10 mM , est surprenante et semble indiquer la présence d'un autre réactif, limitant. Nous avons alors émis l'hypothèse que l'eau résiduelle jouait un rôle. Pour vérifier cette hypothèse, une solution contenant $0,36 \text{ M}$ de TEA dans de l'ACN saturé en CO_2 a été irradiée jusqu'à ce que la concentration en ions formiates

atteigne un palier, puis 50 μL d'eau, soit une concentration finale de 0,5 M, ont été ajoutés au milieu réactionnel. Si l'eau résiduelle est effectivement le réactif limitant, cet ajout aurait dû permettre à la production de formiate de reprendre de manière significative. Les résultats sont présentés sur la figure II-26 ci-dessous :

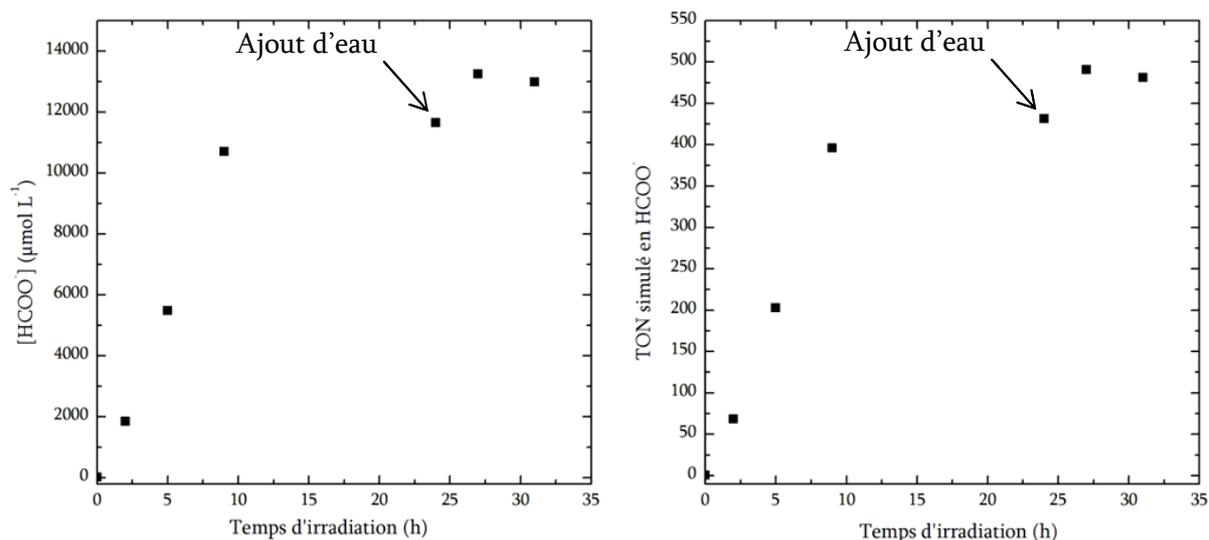


Figure II-26 : concentration et TON simulés (avec $[\text{FeTPP}]$ égale à $27 \mu\text{M}$) en ions formiates pour une solution contenant 0,36 M en TEA dans de l'ACN saturé en CO_2 , à laquelle ont été rajoutés 0,5 M d'eau après 25 h d'irradiation.

On remarque effectivement que la production d'ions formiates reprend après ajout d'eau, mais de manière moindre par rapport à ce qui est attendu, l'ajout correspondant à au moins 10 fois la quantité initiale d'eau résiduelle. Des tests de solubilité nous ont permis de déterminer que le facteur limitant la production, et surtout la détection, d'ions formiates est en réalité leur solubilité dans le mélange ACN / TEA. La légère augmentation de la quantité d'ions formiates détectés correspond donc à la légère augmentation de leur solubilité après ajout des 50 μL d'eau. Ceci explique également l'écart observé entre deux échantillons, la teneur en eau résiduelle du solvant pouvant varier légèrement selon le temps passé depuis l'ouverture de la bouteille.

A la suite de cette étude, nous pouvons conclure que les ions formiates détectés ne proviennent pas de la photoréduction du CO_2 par les porphyrines de fer, mais relèvent probablement d'une réaction de la TEA avec le CO_2 sous irradiation (celle-ci possédant un pied de bande dans le domaine d'irradiation, cf. section III-1). Les analyses réalisées précédemment, notamment les GS calculées en ne considérant que H_2 et CO comme produits de réduction du CO_2 , restent donc valables et peuvent être utilisées pour proposer un mécanisme.

3) Proposition d'un mécanisme réactionnel

a) Résumé des observations expérimentales

L'étude de la quantité et de la nature des gaz produits par les trois porphyrines Fe^{TPP}Cl, Fe^{TDH}PPCl et Fe^{DF₅}DDHPPCl, en fonction du temps d'irradiation, en présence et en l'absence de TFE, nous a donc permis de mettre en lumière différents points :

- Les propriétés catalytiques des trois porphyrines sont, dans les conditions de l'étude, bien différentes de ce qu'elles sont dans les études de catalyse électrochimique. Concernant les quantités de gaz produites (TON), nous pouvons déjà attribuer cette observation en partie à une dégradation importante et rapide de la porphyrine ainsi qu'à une obtention de Fe⁰P, plus difficile car faisant intervenir trois réactions bimoléculaires successives entre des espèces peu concentrées (en particulier les passages de Fe^{II}P à Fe^IP puis à Fe⁰P) ;
- En ce qui concerne la vitesse de la réaction catalytique (TOF), s'ajoute le fait qu'en électrochimie les auteurs ont considéré les TOF₀, caractéristiques des propriétés intrinsèques du catalyseur, pour le calcul desquelles seules les espèces dans la couche de réaction (proche de l'électrode) sont prises en compte. Une considération équivalente en photochimie serait de ne considérer que les molécules irradiées, en prenant par exemple un facteur d'atténuation dépendant de l'absorbance et de la distance à la source d'irradiation. Cependant, le fait que la solution irradiée soit agitée et que l'absorbance de la solution varie au cours du temps (du fait des changements de degré d'oxydation de la porphyrine et de sa dégradation) multiplie les inconnues et rend la modélisation rigoureuse de ce phénomène particulièrement complexe ;
- La sélectivité catalytique envers CO est bien moins bonne que celle obtenue en électrochimie, notamment pour Fe^{TPP}. Nous imputons ce fait à la présence de TEA, qui une fois oxydée peut réagir avec d'autres molécules de TEA pour former la TEA protonée (*cf.* équation III.6), qui est un acide fort (pK_A de 10 dans l'acétonitrile).³⁵ Or, d'après la littérature⁴⁶ et des études en catalyse électrochimique effectuées dans l'équipe, la sélectivité des porphyrines est fortement affectée en présence d'acide fort, même sous atmosphère de CO₂, et une quantité non négligeable de H₂ est alors produite. Il apparaît donc que la TEA protonée joue un rôle important dans le mécanisme se déroulant dans notre système ;

- Nous avons constaté une influence assez faible de l'ajout de 1000 équivalents d'un acide faible de Brønsted, le trifluoroéthanol, sur les propriétés catalytiques des porphyrines. Ce résultat est là encore en contradiction avec les études en catalyse électrochimique, et peut s'expliquer au moins en partie par une dégradation accélérée de la porphyrine en présence de TFE ;
- Enfin, notre étude confirme la grande importance de la nature des substituants des groupements phényles de la porphyrine, notamment la présence ou non de substituants inductifs attracteurs (-F et -OH) et/ou capables de former des liaisons hydrogènes (-OH) qui stabilisent l'adduit formé avec CO₂.

b) Mécanisme

A la suite de ces observations, nous proposons le mécanisme présenté sur la figure II-27 ci-dessous :

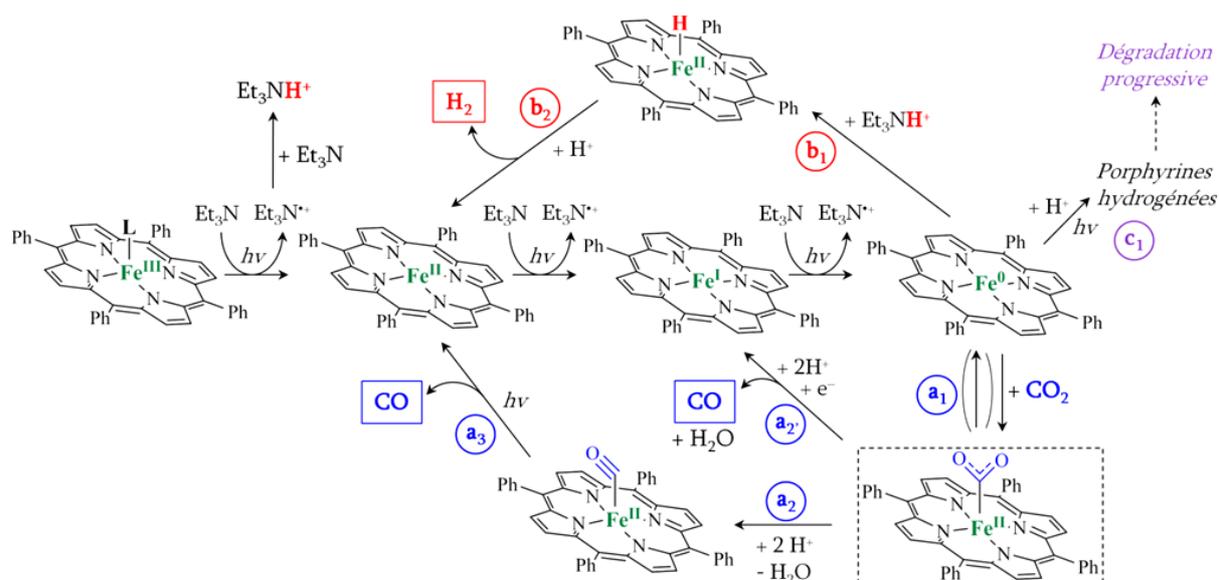


Figure II-27 : mécanisme réactionnel proposé pour la photoréduction catalytique du CO₂ et des protons par les porphyrines de fer étudiées, avec TEA comme donneur sacrificiel d'électrons.

Sur la ligne horizontale centrale sont placées les étapes successives de photoréduction nécessaires à la formation de Fe⁰P. Les intermédiaires Fe^{II}P et [Fe^IP]⁻ ont été observés par spectroscopie UV-Vis, mais l'état [Fe⁰P]²⁻, forme active du catalyseur, ne l'est pas car sa concentration stationnaire est très faible.⁵⁰

Ayant constaté que la nature des substituants de la porphyrine de fer détermine à la fois les proportions de CO et H₂ produits, mais également la vitesse de dégradation de la porphyrine, il semble clair que la compétition entre la formation de l'hydruure, conduisant à la production de H₂,

celle de l'adduit avec CO_2 , conduisant à CO , et une voie de dégradation se situe au niveau de $[\text{Fe}^0\text{P}]^{2-}$. Nous avons donc formalisé cela par un embranchement avec : vers le haut à gauche, la voie **b1** de formation de l'hydrure ; vers le bas, la voie **a1** de formation de l'adduit avec CO_2 ; et vers le haut à droite, une voie **c1** de dégradation. Cette dernière résulte probablement à la fois de la présence d'un acide fort dans la solution et de l'énergie d'irradiation mise en œuvre ($< 300 \text{ nm}$).

Pour les trois porphyrines, la présence d'un acide fort, en l'occurrence ici la TEA protonée (notée Et_3NH^+ dans les équations), favorise fortement la voie **b1** par rapport aux conditions en électrochimie, ce qui explique que, d'une manière générale, la proportion de H_2 est plus importante, voire majoritaire, et donc la sélectivité catalytique en CO plus faible.

Lors de la formation de l'adduit entre Fe^0P et CO_2 , deux écritures sont possibles, qui correspondent formellement à deux formes mésomères de l'adduit. Elles sont représentées sur la figure II-28 ci-dessous :

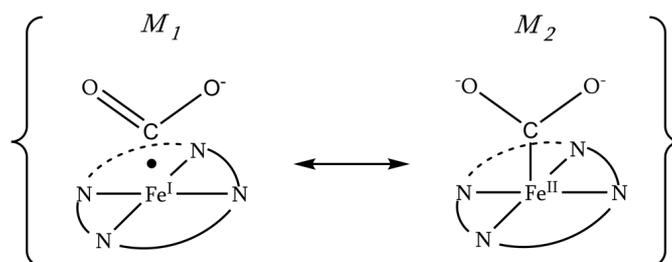


Figure II-28 : représentation des deux formes mésomères M_1 et M_2 de l'adduit formé par $[\text{Fe}^0\text{TPP}]^{2-}$ avec CO_2 .

La différence entre Fe^0TPP d'une part et Fe^0TDHPP et $\text{Fe}^0\text{DF}_5\text{DDHPP}$ d'autre part tient justement à la stabilité de l'adduit formé. Pour Fe^0TPP , l'adduit formé avec CO_2 est peu stable par nature, et par conséquent la voie **a1** est très probablement un équilibre : l'adduit peut donc se dissocier par réaction inverse. En contrepartie, puisque l'adduit est peu stable, il est plus facilement réduit et ne nécessite pas l'apport d'un électron par une autre molécule plus réductrice pour rompre la liaison C-O, comme cela a été montré en électrochimie.³⁷ A partir de $[\text{Fe}^0\text{TPP}]^{2-}$ les voies **a1** et **b1** forment donc une situation d'équilibre dynamique représentée ci-dessous sur la figure II-29. Nous supposons que les étapes **a2**, **b2** et **a3** sont irréversibles car elles comportent, respectivement, une rupture de liaison et un dégagement gazeux de H_2 et CO (donc une perte d'atomes). La voie **a1** est un équilibre du fait de l'instabilité de l'adduit avec CO_2 . La voie **b1** en est probablement un aussi, mais fortement déplacé vers la formation de l'hydrure, la TEA protonée étant un acide fort. De plus, ceci corrobore des résultats obtenus par électrolyse de Fe^0TPP en présence de TEA protonée et sous atmosphère de CO_2 , qui ont montré la formation d'une quantité importante de H_2 .

Cela traduit le fait que pour FeTPP la compétition est plutôt favorable à la formation de l'hydrure, ce qui explique le ratio des produits formés.

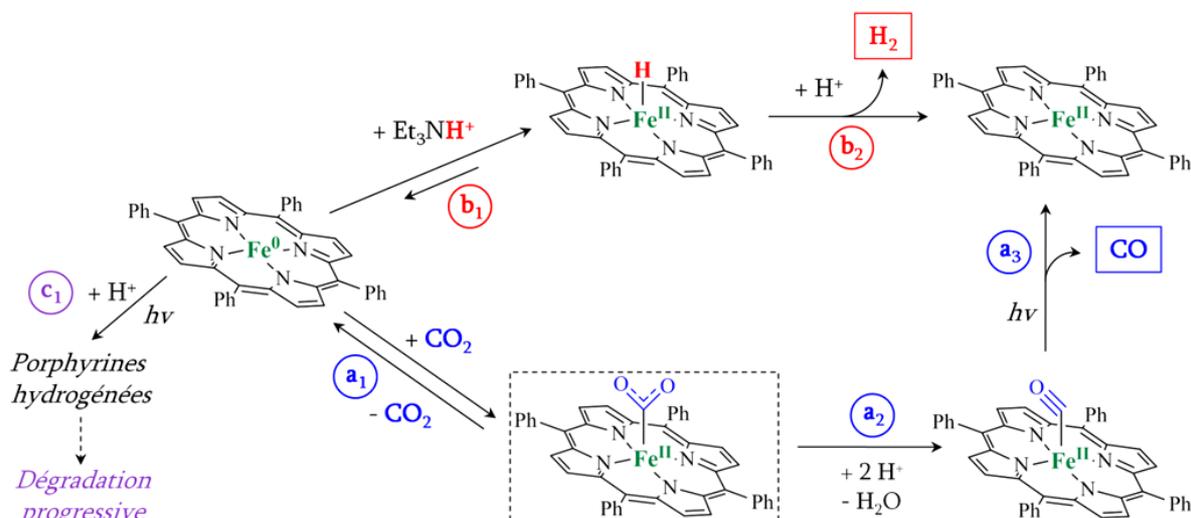


Figure II-29 : représentation de la situation d'équilibre dynamique concernant les évolutions de $[Fe^0TPP]^{2-}$.

Au contraire, pour FeTDHPP et FeDF₅DDHPP, l'adduit avec CO₂ est fortement stabilisé par rapport à celui formé avec FeTPP grâce à la présence de liaisons hydrogènes intramoléculaires formées avec les groupements hydroxyles, comme représenté sur la figure II-30 ci-dessous (pour des raisons de lisibilité, seuls les groupements hydroxyles participant aux liaisons hydrogènes ont été représentés).

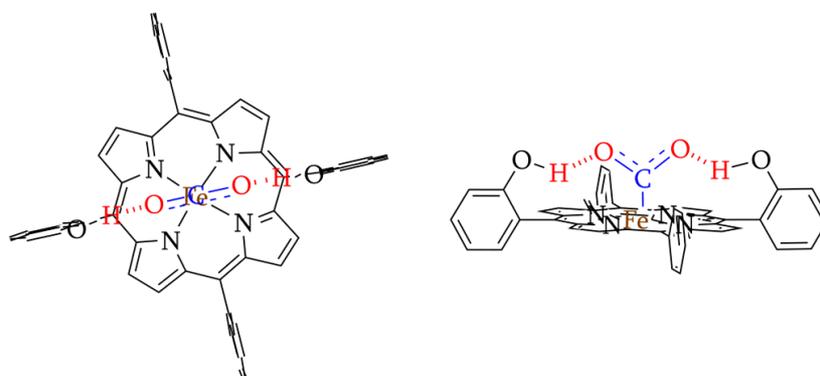


Figure II-30 : schéma de la stabilisation de l'adduit formé par Fe⁰TDHPP ou Fe⁰DF₅DDHPP avec CO₂ par des liaisons hydrogènes. Vue de « dessus » (gauche) et « de face » (droite)^j

La réaction **a1** est donc déplacée vers la formation de l'adduit, voire irréversible, et les constantes de vitesse ont pu être mesurées en électrochimie. Elle sont d'environ 5.10^6 s^{-1} pour FeTDHPP et supérieure à 3.10^5 s^{-1} pour FeDF₅DDHPP. En comparaison, celle de la même étape pour FeTPP est estimée être de l'ordre de 10^4 s^{-1} . Une constante d'équilibre favorable à la

^j Les deux atomes d'oxygène étant équivalents par mésomérie, on a représenté dans ce schéma deux groupements hydroxyles impliqués dans des liaisons hydrogènes.

formation de l'adduit et des constantes de vitesse relativement élevées pour la réaction **a1** semblent suffisantes pour favoriser la formation de CO par rapport à celle de H₂, et ainsi expliquer la différence de sélectivité par rapport à FeTPP.

En revanche, pour ces deux porphyrines, l'adduit formé est suffisamment stable pour que la rupture de la liaison C-O, nécessaire à la génération de CO, nécessite au préalable la protonation de l'adduit, probablement de manière intramoléculaire par un des protons impliqués dans les liaisons hydrogènes stabilisatrices, pour former {Fe^IP•CO₂H•}. Les groupements hydroxyles du cycle sont ensuite reprotonés par un acide en solution, et jouent donc le rôle de *relais de protons*. Une fois protoné, l'adduit est moins stable et peut être réduit lors d'un deuxième transfert électronique, couplé à un transfert de proton (sans doute là encore intramoléculaire). La réaction **a2** nécessite donc l'apport d'un électron suffisamment réducteur, qui, dans nos conditions, ne peut provenir que d'une autre molécule de [Fe⁰TPP]²⁻ ; cette réaction bimoléculaire faisant intervenir des réactifs présents en concentrations faibles, on peut donc la supposer lente, même si sa constante de vitesse n'est pas connue.

Il a été proposé dans la littérature que la libération de CO à partir de (CO)Fe^{II}P peut se faire par irradiation.^{39,51} Dans le mécanisme que nous avons proposé, ceci intervient pour FeTPP, pour obtenir Fe^{II}TPP et CO à partir de (CO)Fe^{II}TPP donc sans apport d'un électron supplémentaire, contrairement au cas de l'électrochimie. Une étape de photoréduction de la porphyrine par TEA est alors nécessaire pour ré-obtenir Fe^ITPP et régénérer ainsi le catalyseur. Dans le cas de FeTDHPP et FeDF₅DDHPP, la libération de CO est provoquée par le deuxième transfert électronique, qui fournit à Fe^IP et CO.

Par ailleurs, la réaction **c1**, qui mène à la dégradation du cycle porphyrinique et donc à terme à l'arrêt de la production de gaz, est plus rapide pour FeTDHPP et FeDF₅DDHPP que pour FeTPP (*cf.* section II-1). Ces considérations permettent d'expliquer pourquoi les TON en CO pour FeTDHPP et FeDF₅DDHPP sont à peine supérieurs à ceux de FeTPP, alors que la comparaison des constantes de vitesse pour la réaction **a1** laissait supposer une activité catalytique bien supérieure pour FeTDHPP et FeDF₅DDHPP, et donc des TON plus grands d'au moins un ordre de grandeur. On peut néanmoins noter que les TOF mesurées reflètent tout de même l'évolution des constantes cinétiques, car on passe de 0,90 h⁻¹ pour FeTPP à environ 7,7 h⁻¹ pour les deux autres.

La différence de sélectivité entre les porphyrines semble pouvoir être expliquée par une différence de stabilité de l'adduit formé entre $[Fe^0TPP]^{2-}$ et CO_2 . Il reste cependant à analyser les effets d'un ajout d'acide faible.

c) Effet du trifluoroéthanol

Le TFE semble avoir un effet beaucoup moins favorable en photochimie qu'en électrochimie. Si l'on décompose l'ensemble des réactions menant de la formation de l'adduit entre $[Fe^0P]^{2-}$ et CO_2 à la formation de CO et $[Fe^I P]^-$, elles s'écrivent comme une succession de transferts de protons et d'électrons,^k que l'on peut représenter comme sur la figure II-31 :

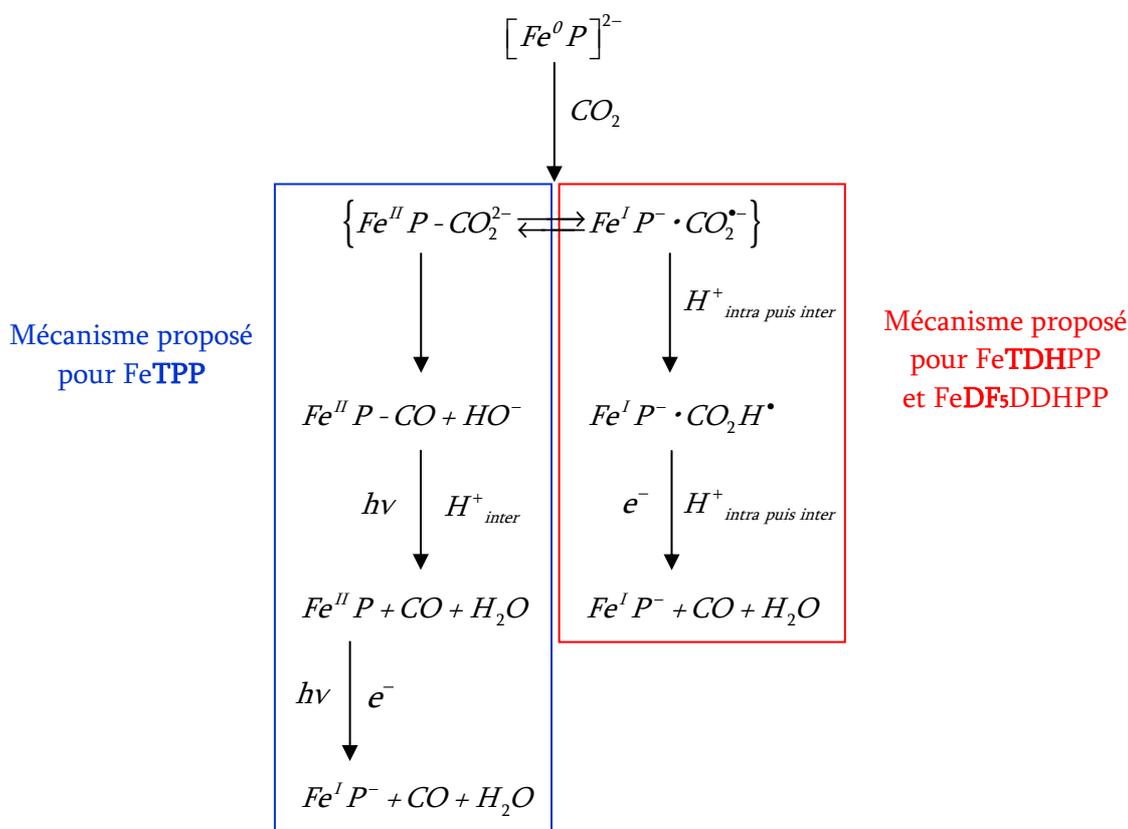


Figure II-31: transferts d'électrons et de protons se produisant lors de la réduction de CO_2 par FeTPP, FeTDHPP et FeDF5DDHPP.

Concernant FeTPP, nous avons vu (cf. paragraphe b) que la première étape de formation de l'adduit était un équilibre et limitait *de facto* les propriétés catalytiques de la porphyrine. On pourrait alors supposer que l'ajout d'acide permettrait de déplacer cet équilibre et favoriserait la production de CO. Cependant, il convient de remarquer d'une part que de l'eau résiduelle (*a priori*

^k Le caractère concerté ou non de ces transferts ne sera pas traité par manque de données expérimentales permettant de conclure à ce sujet. Il a néanmoins été déterminé dans les conditions de catalyse électrochimique.^{36,50}

plusieurs dizaines de mmol L⁻¹) et de la TEA protonée (voire d'autres produits secondaires), sources de protons, sont déjà présentes en solution et limite l'influence de l'ajout de 50 mM supplémentaires d'acide faible. D'autre part, cet ajout semble favoriser la dégradation de la porphyrine (*cf.* section II-1), ce qui limite également les propriétés catalytiques de la porphyrine.

Concernant Fe**TDHPP** et Fe**DF₅DDHPP**, rappelons pour commencer la présence de groupements hydroxyles sur les phényles du cycle porphyrinique, dont *a priori* deux sont impliqués dans les liaisons hydrogènes stabilisatrices. On peut alors faire l'hypothèse que le premier transfert de proton s'effectue peu après (ou simultanément avec, comme en électrochimie) le premier transfert d'électron et de manière intramoléculaire, par les groupements hydroxyles (ce qui s'accompagne d'une étape de reprotonation ultérieure du groupement hydroxyle impliqué ; celui-ci joue donc le rôle d'un relais de proton en sus de son rôle de donneur de liaison H).

L'adduit ainsi protoné doit alors être réduit pour que la rupture de la liaison C-O puisse avoir lieu, et ce transfert d'électron étant couplé à un transfert de proton, on aurait pu s'attendre à ce que l'ajout d'un acide favorise là encore la formation de CO, ce qui n'est pas le cas pour Fe**TDHPP** et faiblement le cas pour Fe**DF₅DDHPP**. Cependant, les autres voies d'évolution de **Fe⁰P**, en particulier celle de dégradation (**c₁**), sont elles aussi accélérées par l'ajout d'acide. Nous en concluons que malgré l'apport d'acide, le transfert d'électron nécessaire pour casser la liaison C-O reste trop lent pour entrer en compétition efficace avec les autres voies. Une solution pour accélérer spécifiquement la formation de CO serait de jouer sur la nature du donneur d'électron, par exemple en utilisant un photosensibilisateur en concentration importante, pour suppléer la faible quantité d'espèces **Fe⁰P**.

Une étude a également été menée avec Fe**TDHPP** en présence d'une concentration plus importante de TFE (1 M), les résultats obtenus sont présentés figure II-32 ci-dessous. On remarque qu'un ajout de TFE à une concentration plus importante, au lieu d'exalter la catalyse de réduction de CO₂ comme en électrochimie, semble induire une perte de sélectivité pour Fe**TDHPP** : la quantité de CO diminue et celle de H₂ augmente.

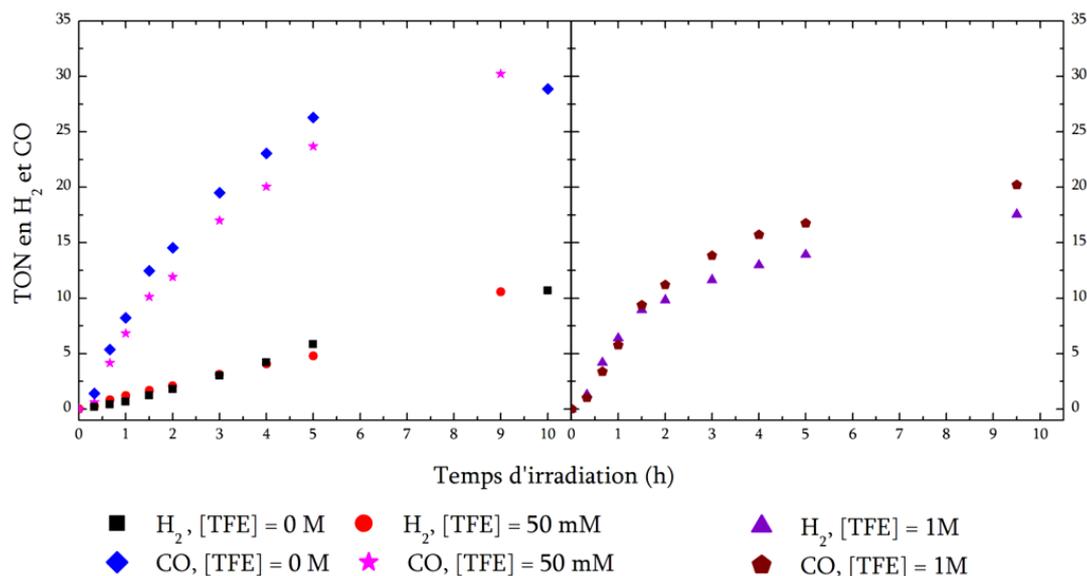


Figure II-32 : quantités de gaz produites (en TON) par une solution de FeTDHPPCl en fonction de la concentration en TFE : 0 mM et 50 mM (à gauche) et 1 M (à droite).

Là encore, la rupture de la liaison C-O est certainement trop lente pour entrer en compétition avec les autres voies, que ce soit celle de dégradation (**c₁**) ou celle de formation de l'hydrure (**a₁**). Cette dernière est *a priori* moins favorisée pour FeTDHPP et FeDF₅DDHPP que pour FeTPP, et nécessite dans tous les cas un proton provenant d'un acide fort (ce qui explique qu'elle ne soit pas observée en électrochimie). Elle ne devrait donc pas être exaltée significativement par l'ajout d'un acide faible, et l'est peu pour un ajout de 50 mM de TFE (*cf.* Figure II-20). Cependant cette étape **b₁** de formation de l'hydrure est un équilibre :



qui peut donc être déplacé si l'étape **b₂**, qui fait intervenir un transfert de proton, est favorisée. Nous supposons donc que l'ajout de 1 M de TFE favorise l'étape **b₂** de manière significative, provoquant un déplacement de l'équilibre **b₁** en faveur de la formation de l'hydrure et donc de H₂.

d) Conclusion sur l'étude

La photoréduction de CO₂ par FeTPP nécessite l'utilisation d'un donneur sacrificiel d'électrons, dans notre cas la TEA. La conséquence de l'utilisation de ce donneur est la génération en solution d'un acide fort, qui peut réagir avec [Fe⁰TPP]²⁻ pour former un hydrure. La formation de CO par la réduction catalytique de CO₂ est alors compromise par le fait que l'adduit formé avec CO₂ est trop instable et mène à une situation d'équilibre dynamique favorable à la formation de l'hydrure et donc de H₂.

La stabilisation de l'adduit avec CO₂ de FeTDHPP et FeDF₅DDHPP, notamment par la formation de liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles des groupements phényles, permet de favoriser la formation de CO par rapport à H₂, car la formation de l'adduit devient compétitive, plus rapide et irréversible. Cependant cette stabilisation rend également l'adduit plus difficile à réduire : la formation de CO nécessite alors dans un premier temps la protonation de l'adduit puis l'apport d'un électron plus réducteur, que la porphyrine de l'adduit ne peut pas fournir. Cet électron ne peut provenir que d'une autre molécule de [Fe⁰TPP]²⁻ (réduction par ailleurs couplée à un transfert de proton). Cette réaction, intramoléculaire pour FeTTP, devient donc bimoléculaire pour FeTDHPP et FeDF₅DDHPP, ce qui explique la faible augmentation de la quantité de CO produite malgré des constantes cinétiques et thermodynamiques *a priori* bien plus favorables.

A ces considérations s'ajoute le fait que les conditions nécessaires à la photoréduction du CO₂ induisent dans le même temps une dégradation importante des porphyrines, limitant fortement leur nombre de cycles catalytiques, même si les premiers produits de dégradation (cycle porphyrinique peu hydrogéné) semblent également capables de réaliser la réduction de CO₂.

Définir les conditions adéquates pour étudier cette réaction ont demandé de nombreux développements, et les conditions les plus favorables auxquelles nous sommes parvenus ne sont pas celles décrites dans la littérature.²³ La section III traite donc de leur élaboration, entièrement menée avec FeTTP.¹

III. Elaboration de conditions expérimentales adéquates

Au début de notre étude, nous nous sommes basés sur la littérature²³ pour définir les conditions expérimentales pour l'étude de notre système, en particulier le solvant et le domaine d'irradiation. Nous avons constaté, après un long travail, que les conditions favorables à la réduction catalytique du CO₂ différaient des conditions décrites dans de précédents travaux.

1) Longueur d'onde d'irradiation

Neta et coll. utilisent dans leur étude²³ un filtre optique permettant l'extinction des longueurs d'onde inférieures à 325 nm, après avoir montré que la vitesse de réaction est divisée par 30 pour un filtre atténuant celles inférieures à 385 nm et par 150 pour un filtre atténuant celles inférieures

¹ FeTTP est une molécule commerciale, au contraire de FeTDHPP et FeDF₅DDHPP.

420 nm. Ils en ont alors déduit que la réduction ne s'effectue pas *via* l'irradiation de la bande de Soret mais celle de la bande de transfert de charge. Nous avons donc étudié l'évolution spectrale et la quantité de gaz produite par une solution de FeTPPCl avec 0,36 M de TEA dans de l'acétonitrile saturé en CO₂ dans le cas où l'irradiation est filtrée avec un filtre BG40, dont la transmittance est de moins de 1 % à 300 nm, 50 % à 325 nm et 90 % à 350 nm (*cf.* Figure IV-1). Les résultats obtenus sont présentés sur les figures II-33 et II-34 ci-dessous :

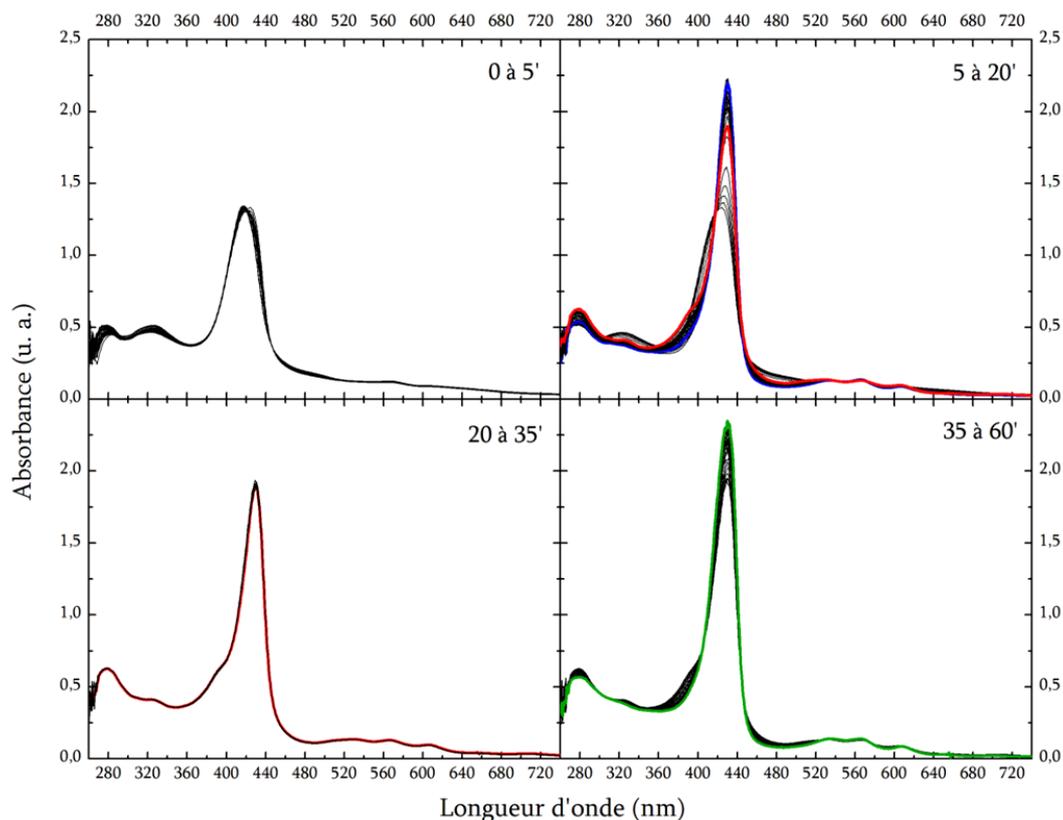


Figure II-33 : évolution spectrale d'une solution de FeTPPCl (17 µM) et TEA (0,36 M) dans de l'ACN saturé en CO₂ et irradiée à travers un filtre BG40 ($\lambda < 300$ nm filtrées à plus de 99 %).

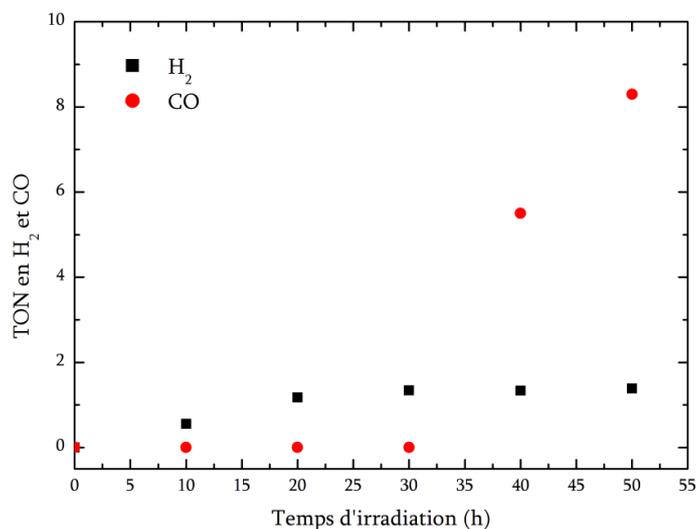


Figure II-34 : quantités de CO et H₂ produites par la solution décrite dans la figure II-33.

On remarque que l'évolution spectrale est beaucoup plus lente qu'avec le verre OS : les spectres de Fe^{III}TPP puis de Fe^{II}TPP apparaissent vers t = 8 min et 18 min respectivement. La solution n'évolue ensuite plus pendant environ 15 min avant d'évoluer vers la formation de (CO)Fe^{II}TPP. Aucune dégradation notable n'est observée dans la première heure d'irradiation, et la dégradation totale de la porphyrine se produit pour des temps supérieurs à 20 h. De la même manière, les quantités de H₂ et CO produites sont faibles, bien inférieures à la fois à celles observées avec le filtre en verre OS et à celles observées par Neta et coll.²³ Il en va de même pour la quantité d'ions formiates produite, comme le montre la figure II-35 ci-dessous :

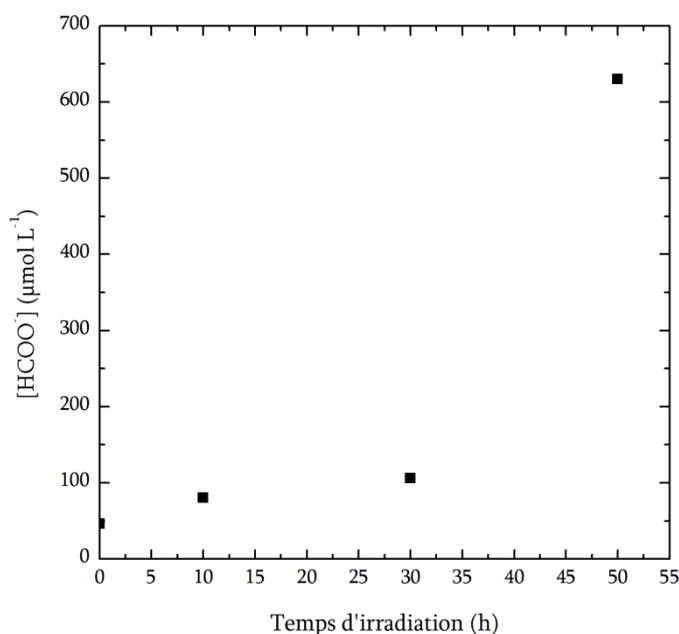


Figure II-35 : quantité d'ions formiates produite par la solution décrite dans la figure II-33.

Ces résultats montrent que la photoréduction de CO₂ et la production d'ions formiates par la TEA nécessitent une irradiation dans des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Les évolutions que nous observons avec le filtre BG40 sont dues à l'irradiation du pied de bande à 300 nm (le profil de ce filtre n'est pas strictement « carré »), mais comme l'absorption de lumière par cette bande est drastiquement atténuée, la réaction se fait beaucoup plus lentement. Les résultats observés par Neta et coll. sont probablement le fruit de différences subtiles au niveau du domaine d'irradiation, domaine que nous avons étudié avec une grande précaution : une irradiation résiduelle du pied de bande peut en effet conduire à la bonne marche de la réaction, d'autant plus efficace que la filtration optique est permissive à ces longueurs d'onde (280 nm < λ < 300 nm). Cela expliquerait également la dégradation visiblement moins rapide de la porphyrine dans leur étude, et le fait que les quantités de CO produites n'atteignent un palier que pour des temps d'irradiation de l'ordre de 50 h (au lieu de 10 h avec le filtre en verre OS dans nos conditions). Ceci corrobore

également les faibles quantités d'ions formiates qu'ils ont observés : nous avons en effet montré que la formation d'ions formiates nécessitait l'irradiation de la TEA. Or celle-ci absorbe significativement jusqu'à 250 nm, avec un pied de bande résiduel s'étendant jusqu'à 310 nm, comme le montre le spectre d'absorption de la figure II-36 ci-dessous :

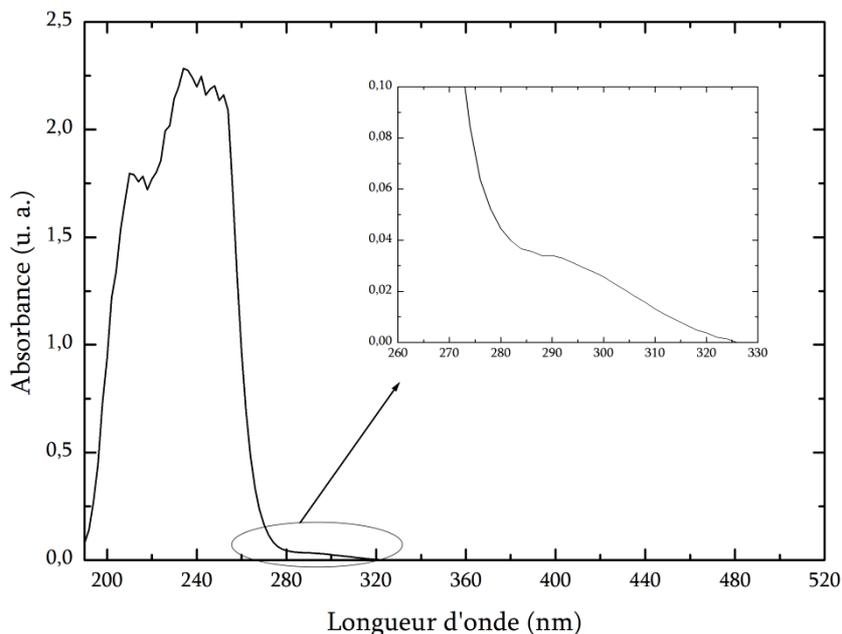


Figure II-36 : spectre d'absorption de la TEA à 0,1 M dans l'ACN, cuve de 5 mm.

Ce pied de bande est irradié de façon non nulle dans nos conditions, mais l'est sans doute beaucoup moins pour leur étude. En conséquence, nous avons donc réalisé nos expériences en utilisant un filtre en verre OS et de l'eau (*cf.* section II et figure IV-5).

2) Solvant

La solubilité de FeTPP₂Cl étant importante dans le DMF, nous avons réalisé nos premières études dans ce solvant, l'irradiation étant filtrée soit par un filtre BG40 ($\lambda > 300$ nm) soit par un filtre en verre OS ($\lambda > 280$ nm). Les évolutions spectrales sont comparables à celles observées dans l'ACN, et de la même façon elles sont beaucoup plus lentes avec le filtre BG40. Les résultats concernant les quantités de gaz produites sont résumés dans le tableau II-6 ci-dessous :

Filtre	[FeTPP] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	[TEA] (mol L^{-1})	t_{irr} (h)	n(CO) (μmol)	TON CO	n(H ₂) (μmol)	TON H ₂
OS + eau	29	0,36	3h20	$3,2 \cdot 10^{-6}$	31	$8,2 \cdot 10^{-8}$	0,81
OS + eau	0	0,36	3h	$3,8 \cdot 10^{-6}$	/	$3,3 \cdot 10^{-8}$	/
BG40	35	0,36	3h15	$1,3 \cdot 10^{-7}$	1,1	$1,6 \cdot 10^{-8}$	0,13
BG40	0	0,36	3h	0	/	0	/

Tableau II-6 : tableau récapitulatif des quantités de gaz produites dans le DMF avec les filtres BG40 et OS.

Un TON significatif de l'ordre de 30 en 3 h est obtenu avec le filtre en verre OS, mais la quantité de CO obtenue sans porphyrine est du même ordre de grandeur : le CO obtenu provient donc *a priori* de la dégradation du DMF et non de la réduction du CO₂. Avec une solution sans porphyrine dont l'irradiation est filtrée avec le filtre BG40, nous n'avons observé ni CO ni H₂, mais avec porphyrine le TON obtenu en CO n'est que de 0,13. La solution ne semble donc pas faire preuve d'une quelconque activité catalytique. Afin d'éviter toute interférence du solvant dans la génération de CO, nos études ont donc été menées dans l'ACN, contrairement aux travaux de Neta et coll.

IV. Utilisation d'un photosensibilisateur

1) Présentation du système

Dans la littérature, les catalyseurs moléculaires qui présentent les meilleures performances en catalyse photochimique, notamment en termes de TON, sont souvent ceux utilisés en association avec un photosensibilisateur. Ce dernier permet généralement une absorption plus efficace de la lumière et une dégradation moindre du catalyseur.

C'est dans ce but, et en nous basant sur les travaux de Chang et coll.,⁵² que nous avons utilisé dans un autre volet de notre étude un photosensibilisateur, le tris[2-phénylpyridinato-C₂,N]iridium(III), noté Ir(ppy)₃ et représenté ci-dessous dans la figure II-37 :

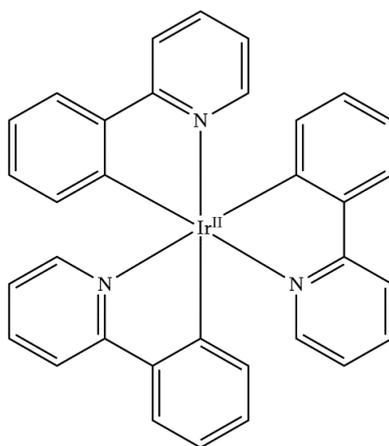


Figure II-37 : schéma du complexe Ir(ppy)₃.

Dans notre cas de figure, le principe de la réduction du CO₂ est alors représenté schématiquement dans la figure II-38 (avec FeTPP) ci-dessous :

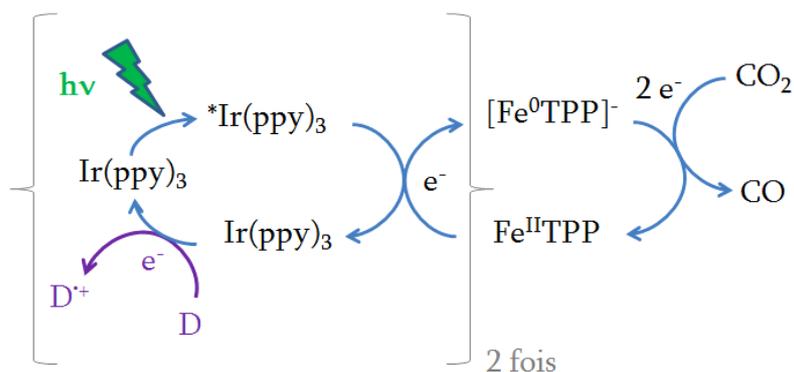


Figure II-38 : principe de réduction de CO_2 avec FeTPP en association avec $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, photosensibilisateur.

L'intérêt de ce complexe est qu'il absorbe, quoique modérément, dans le domaine visible (cf. Figure II-39) et que le potentiel de $^*\text{Ir}(\text{ppy})_3$ est de $-1,73 \text{ V vs. ECS}$ dans l'ACN,⁵³ c'est-à-dire suffisamment réducteur pour réduire les porphyrines dans leurs différents degrés d'oxydation, en particulier $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{P}]^-$ en $[\text{Fe}^{\text{0}}\text{P}]^{2-}$ (les potentiels standards des trois porphyrines sont donnés dans le tableau II-3).

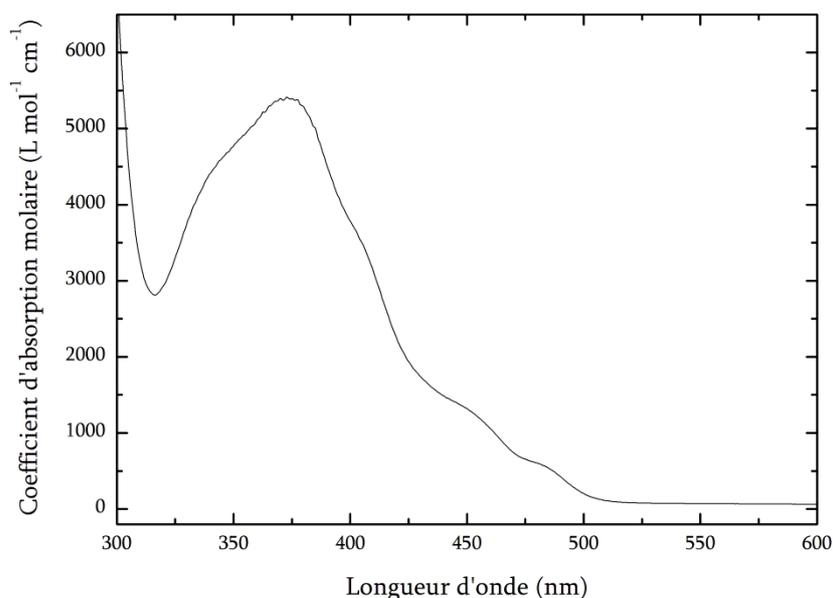


Figure II-39 : coefficient d'extinction molaire de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ en fonction de la longueur d'onde.

Pour cette étude, les conditions et protocoles ont été décrits en détail dans le Chapitre IV, section III-1. Nous rappelons que le but est de limiter la dégradation de la porphyrine par l'irradiation d'un composé annexe, ici $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. On souhaite en particulier limiter autant que possible la photoréduction directe de la porphyrine, qui se produit, comme nous l'avons vu, pour $\lambda_{\text{irr}} < 300 \text{ nm}$. Nous avons donc décidé de filtrer l'irradiation par un filtre GG420 (transmittance de 0,01 % à 400 nm, 50 % à 410 nm et 90 % à 450 nm, cf. Figure IV-4). De plus, afin de nous assurer à la fois que $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ est l'espèce absorbant majoritairement à ces longueurs d'onde mais également que le transfert d'électron, bimoléculaire, est le plus efficace possible, les proportions d' $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ et

de porphyrine ont été fixées à 100 pour 1. Enfin, pour des raisons de solubilité, la concentration en $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ a été fixée à 0,2 mM, pour une concentration de 2 μM en porphyrine. La concentration en TEA reste la même que précédemment, soit 0,36 M.

2) Résultats et discussions

Les premières expériences ont été conduites avec Fe^{TDHPP} . Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous, dans la figure II-40 pour l'évolution spectrale et II-41 pour les quantités de gaz produites :

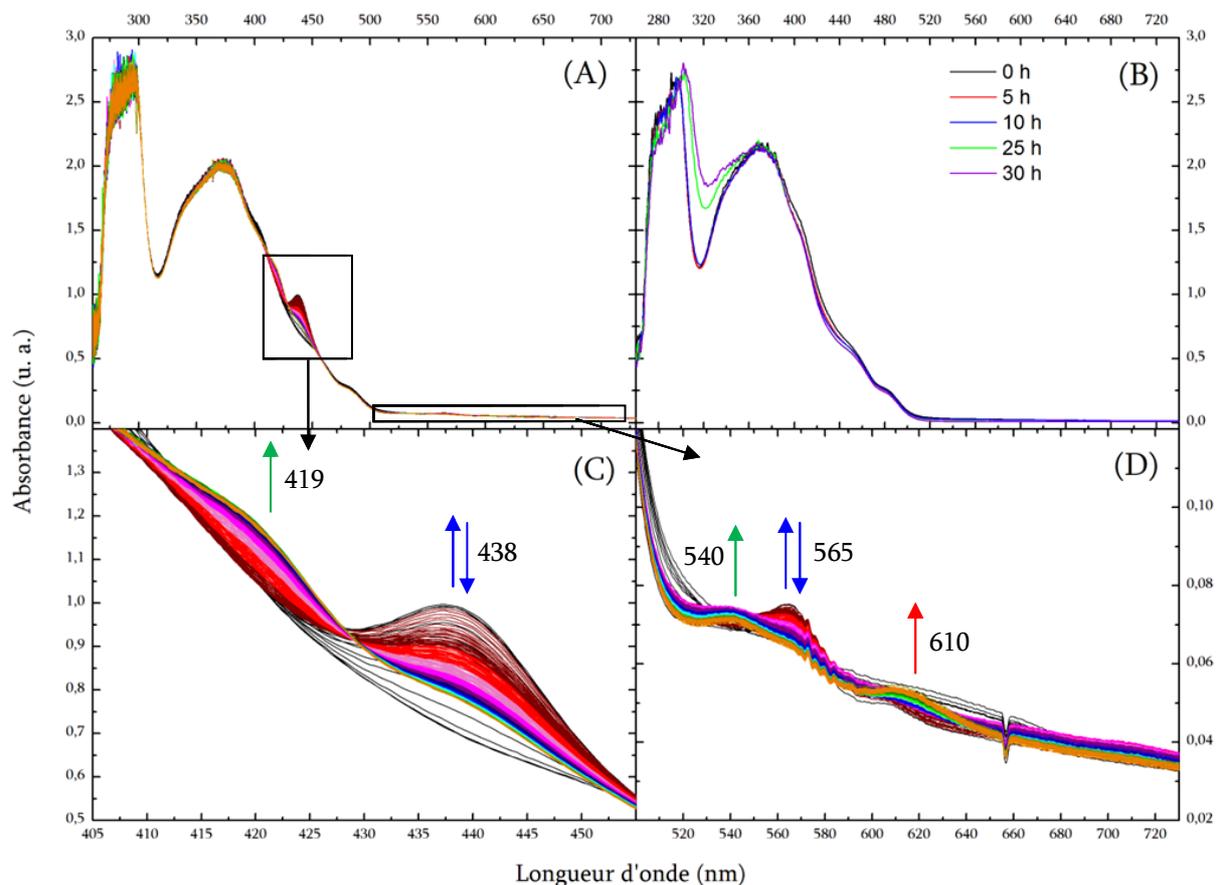


Figure II-40 : évolution spectrale pour une solution contenant Fe^{TDHPP} (2 μM), $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (0,2 mM) et TEA (0,36 M) dans de l'ACN saturé en CO_2 . (A) : évolution spectrale pendant la première heure d'irradiation ; (B) : évolution spectrale jusqu'à 30 h. (C) et (D) : zoom sur deux zones du spectre (A).

Du fait de l'absorption importante de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, les bandes caractéristiques de la porphyrine ne sont pas toutes discernables. En zoomant sur les parties du spectre présentant une évolution en fonction du temps d'irradiation, on observe tout de même l'apparition d'une bande à 438 nm, couplée à celle d'une bande à 565 nm, qui correspondent à Fe^{TDHPP} (flèches bleues). On remarque également que le maximum de la bande de Soret de Fe^{TDHPP} n'est pas exactement le même que pour des solutions sans $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Ce changement est certainement la conséquence d'une

différence dans la ligandation de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TDHPP}$.^m Ces bandes disparaissent ensuite pour laisser place à une bande à 419 nm et une à 540 nm, que nous avons attribuées à $(\text{CO})\text{Fe}^{\text{II}}\text{TDHPP}$ (flèches vertes). Enfin, une bande à 610 nm apparaît, que nous avons attribuée à $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TDHPP}]^-$ (flèche rouge). Remarquons également (fenêtre (B)) qu'aucune dégradation notable n'est observée pendant les dix premières heures d'irradiation. Ensuite, les spectres évoluent légèrement, en particulier dans la zone de 320 nm, sans qu'il soit possible de déterminer s'il s'agit de la dégradation d' $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, de la porphyrine ou des deux à la fois.

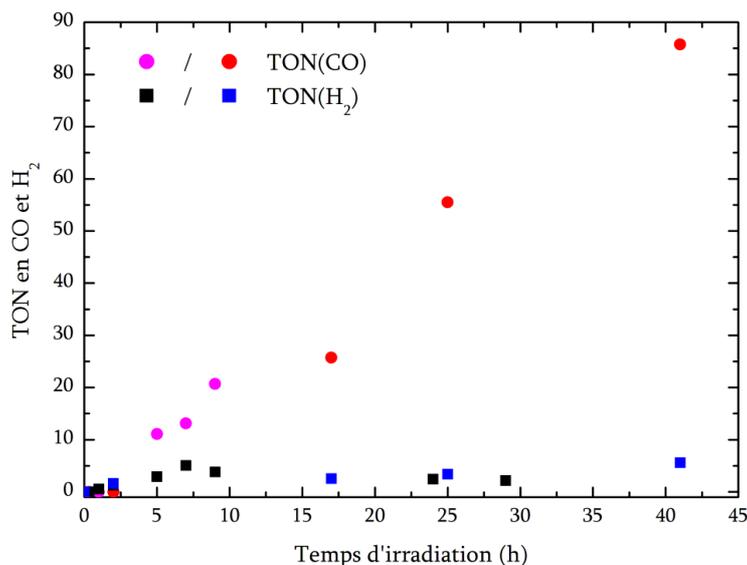


Figure II-41 : TON en CO et H₂ produits pour une solution de Fe^{II}TDHPP (2 μM), Ir(ppy)₃ (0,2 mM) et TEA (0,36 M) dans de l'ACN saturé en CO₂. Les deux jeux de couleurs correspondent à deux échantillons.

On constate d'une part que les TON observés sont nettement supérieurs à ceux obtenus en l'absence d'Ir(ppy)₃ pour CO, et au contraire légèrement inférieurs pour H₂. De plus, l'évolution des TON semble linéaire sur une échelle de temps bien plus grande que sans Ir(ppy)₃, jusqu'à des temps de l'ordre de 40 h (contre quelques heures sans Ir(ppy)₃). Le tableau II-7 ci-dessous résume les résultats obtenus pour Fe^{II}TDHPP en l'absence et en présence de Ir(ppy)₃ :

	Sans Ir(ppy) ₃		Avec Ir(ppy) ₃	
	CO	H ₂	CO	H ₂
TON à t _{irr} = 10 h	26,5	5,9	20,8	3,7
TON à t _{irr} = 40 h	/	/	82,5	5,4
Présence d'un plateau	Oui	Oui	Non	Non
TOF en h ⁻¹ (R ²)	7,70 (0,991)	0,64 (0,996)	2,10 (0,986)	0,14 (0,956)
CS (à TON max)	0,81		0,94	

Tableau II-7 : comparaison des résultats obtenus pour Fe^{II}TDHPP sans et avec Ir(ppy)₃.

^m La ligandation d'une porphyrine peut dans certains cas influencer de manière remarquable la valeur des λ_{max} . Par exemple, la ligandation de Fe^{II}TTP par un Cl⁻ donne une bande de Soret avec un λ_{max} de 442 nm au lieu de 430 nm pour une ligandation par la TEA (cf. Chapitre III, section IV).³⁰

Ces résultats sont encourageants, mais avant de conclure quant à l'effet de Ir(ppy)₃, il est nécessaire de vérifier que le CO produit est bien dû à la photoréduction du CO₂ par Fe⁰TDHPP, et non à une autre réaction impliquant directement Ir(ppy)₃. Une solution contenant 0,2 mM de Ir(ppy)₃ et 0,36 M de TEA dans de l'ACN saturé en CO₂ a donc été irradiée dans les mêmes conditions que précédemment pendant 30 h : aucun CO ou H₂ n'a été détecté.

Il semble donc que l'utilisation d'un photosensibilisateur permette effectivement de limiter la dégradation de Fe⁰TDHPP, et donc d'améliorer les performances catalytiques de la porphyrine en termes de nombre de cycles et de sélectivité. En revanche, les TOF apparentes sont un peu moins élevées, mais la quantité de porphyrine étant dix fois plus faible, il est difficile d'affirmer que cette différence n'est pas due à un effet de la concentration en porphyrine.

Pour expliquer cette amélioration des performances catalytiques, nous pouvons avancer deux arguments. D'une part, le fait d'irradier à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm réduit fortement la dégradation de la porphyrine, et lui permet donc de réaliser plus de cycles catalytiques avant d'être inactive. D'autre part, si on considère à nouveau le mécanisme réactionnel que nous avons proposé pour Fe⁰TDHPP (cf. Figure II-27), la présence du photosensibilisateur constitue une source extérieure d'électron(s), en grande quantité par rapport à [Fe⁰TDHPP]²⁻. De plus, le potentiel du couple ^{*}Ir(ppy)₃ / Ir(ppy)₃ est tel que ^{*}Ir(ppy)₃ est *a priori* capable de fournir l'électron supplémentaire nécessaire à la réduction de l'adduit {Fe^IP•CO₂H•}. Or, dans notre schéma mécanistique, cette étape est limitante : on peut donc penser que l'introduction d'un autre donneur d'électron suffisamment réducteur influe de manière positive sur la cinétique de la formation de CO.

Des études complémentaires sont en cours pour évaluer l'effet de l'ajout d'un acide de Brønsted faible, le trifluoroéthanol, sur les propriétés catalytiques du système Fe⁰TDHPP - Ir(ppy)₃. L'étude des autres porphyrines est également prévue.

V. Conclusion

Dans ce volet important de notre étude, nous avons donc comparé les propriétés catalytiques de trois porphyrines de fer : Fe**TPP**Cl, Fe**TDHPP**Cl et Fe**DF₅DDHPP**Cl, avec et sans ajout d'un acide de Brønsted faible, le trifluoroéthanol.

Nous avons ainsi mis en évidence une différence majeure de comportement par rapport à l'électrochimie, la réduction de CO₂ par Fe**TPP**Cl donne dans notre approche majoritairement du H₂ alors que Fe**TDHPP**Cl et Fe**DF₅DDHPP**Cl donnent essentiellement du CO. Par ailleurs, les TON, TOF et CS sont plus faibles dans notre approche. Nous expliquons ces différences fondamentales par des conditions expérimentales intrinsèquement différentes : la présence d'un acide fort résultant de réactions secondaires du donneur sacrificiel d'électrons, la triéthylamine, et la dégradation due à une irradiation dans les UV proches.

Nous avons également montré que les substituants portés par la porphyrine influent grandement sur la stabilité et la vitesse de formation de l'adduit CO₂-Fe^{II}P. Cette réaction, réversible pour Fe**TPP**, est quasi-irréversible et beaucoup plus favorable pour Fe**TDHPP** et Fe**DF₅DDHPP**.

La génération d'ions formiates a également été étudiée, mais une production de cette espèce supérieure à la limite de solubilité dans le milieu, *via* l'irradiation de la TEA en présence de CO₂, empêche, dans les conditions de l'étude et avec le protocole utilisé, une quantification fiable des ions formiates éventuellement formés lors de la réduction de CO₂ par la porphyrine.

Enfin, constatant que les conditions mêmes qui permettent la réduction du CO₂ sont intimement associées à une dégradation de la porphyrine et permettent également la formation de H₂, nous avons abordé une autre approche en introduisant un photosensibilisateur, Ir(ppy)₃. L'utilisation de ce dernier permet d'irradier la solution dans le visible et confine les porphyrines au seul rôle de catalyseur, ce qui permet, d'après nos premiers résultats, d'améliorer son efficacité catalytique. Les résultats obtenus sont en effet encourageants : les TON et CS sont notablement plus élevés ; ce volet de notre étude est actuellement poursuivi.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Mahan, B. H., Photolysis of Carbon Dioxide. *J. Chem. Phys.* 33 (4), 959-965, **1960**.
- (2) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziesel, R., Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or Ru(bipy)₃²⁺-CO₂⁺ combinations as homogeneous catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (9), 536-538, **1983**.
- (3) Calzaferri, G.; Hädener, K.; Li, J., Photoreduction and electroreduction of carbon dioxide by a novel rhenium(I) p-phenyl-terpyridine carbonyl complex. *J. Photoch. Photobio. A* 64 (2), 259-262, **1992**.
- (4) Ishitani, O.; George, M. W.; Ibusuki, T.; Johnson, F. P. A.; Koike, K.; Nozaki, K.; Pac, C.; Turner, J. J.; Westwell, J. R., Photophysical Behavior of a New CO₂ Reduction Catalyst, Re(CO)₂(bpy){P(OEt)₃}²⁺. *Inorg. Chem.* 33 (21), 4712-4717, **1994**.
- (5) Hori, H.; Johnson, F. P. A.; Koike, K.; Ishitani, O.; Ibusuki, T., Efficient photocatalytic CO₂ reduction using [Re(bpy)(CO)₃{P(OEt)₃}]⁺. *J. Photoch. Photobio. A* 96 (1-3), 171-174, **1996**.
- (6) Kutal, C.; Weber, M. A.; Ferraudi, G.; Geiger, D., A mechanistic investigation of the photoinduced reduction of carbon dioxide mediated by tricarbonylbromo(2,2'-bipyridine)rhenium(I). *Organometallics* 4 (12), 2161-2166, **1985**.
- (7) Takeda, H.; Koike, K.; Inoue, H.; Ishitani, O., Development of an Efficient Photocatalytic System for CO₂ Reduction Using Rhenium(I) Complexes Based on Mechanistic Studies. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (6), 2023-2031, **2008**.
- (8) Kutal, C.; Corbin, A. J.; Ferraudi, G., Further studies of the photoinduced reduction of carbon dioxide mediated by tricarbonylbromo(2,2'-bipyridine)rhenium(I). *Organometallics* 6 (3), 553-557, **1987**.
- (9) Agarwal, J.; Johnson, R. P.; Li, G., Reduction of CO₂ on a Tricarbonyl Rhenium(I) Complex: Modeling a Catalytic Cycle. *J. Phys. Chem. A* 115 (13), 2877-2881, **2011**.
- (10) Agarwal, J.; Fujita, E.; Schaefer, H. F.; Muckerman, J. T., Mechanisms for CO Production from CO₂ Using Reduced Rhenium Tricarbonyl Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (11), 5180-5186, **2012**.
- (11) Keith, J. A.; Grice, K. A.; Kubiak, C. P.; Carter, E. A., Elucidation of the Selectivity of Proton-Dependent Electrocatalytic CO₂ Reduction by fac-Re(bpy)(CO)₃Cl. *J. Am. Chem. Soc.* 135 (42), 15823-15829, **2013**.
- (12) Gholamkhash, B.; Mametsuka, H.; Koike, K.; Tanabe, T.; Furue, M.; Ishitani, O., Architecture of Supramolecular Metal Complexes for Photocatalytic CO₂ Reduction: Ruthenium-Rhenium Bi- and Tetranuclear Complexes. *Inorg. Chem.* 44 (7), 2326-2336, **2005**.
- (13) Sato, S.; Koike, K.; Inoue, H.; Ishitani, O., Highly efficient supramolecular photocatalysts for CO₂ reduction using visible light. *Photochem. Photobiol. Sci.* 6 (4), 454-461, **2007**.
- (14) Fujita, E., Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes. *Coordin. Chem. Rev.* 185-186, 373-384, **1999**.
- (15) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziesel, R., Photochemical reduction of carbon dioxide to formate mediated by ruthenium bipyridine complexes as homogeneous catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (2), 56-58, **1985**.
- (16) Lehn, J.-M.; Ziesel, R., Photochemical reduction of carbon dioxide to formate catalyzed by 2,2'-t-bipyridine- or 1,10-phenanthroline-ruthenium(II) complexes. *J. Organomet. Chem.* 382 (1-2), 157-173, **1990**.

- (17) Ishida, H.; Terada, T.; Tanaka, K.; Tanaka, T., Photochemical carbon dioxide reduction catalyzed by bis(2,2'-bipyridine)dicarbonylruthenium(II) using triethanolamine and 1-benzyl-1,4-dihyronicotinamide as an electron donor. *Inorg. Chem.* 29 (5), 905-911, **1990**.
- (18) Tamaki, Y.; Morimoto, T.; Koike, K.; Ishitani, O., Photocatalytic CO₂ reduction with high turnover frequency and selectivity of formic acid formation using Ru(II) multinuclear complexes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 109 (39), 15673-15678, **2012**.
- (19) Herrero, C.; Quaranta, A.; El Ghachtouli, S.; Vauzeilles, B.; Leibl, W.; Aukauloo, A., Carbon dioxide reduction via light activation of a ruthenium-Ni(cyclam) complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**.
- (20) Grant, J. L.; Goswami, K.; Spreer, L. O.; Otvos, J. W.; Calvin, M., Photochemical reduction of carbon dioxide to carbon monoxide in water using a nickel(II) tetra-azamacrocyclic complex as catalyst. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (9), 2105-2109, **1987**.
- (21) Kimura, E.; Bu, X.; Shionoya, M.; Wada, S.; Maruyama, S., A new nickel(II) cyclam (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) complex covalently attached to tris(1,10-phenanthroline)ruthenium²⁺. A new candidate for the catalytic photoreduction of carbon dioxide. *Inorg. Chem.* 31 (22), 4542-4546, **1992**.
- (22) Tinnemans, A. H. A.; Koster, T. P. M.; Thewissen, D. H. M. W.; Mackor, A., Tetraaza-macrocyclic cobalt(II) and nickel(II) complexes as electron-transfer agents in the photo(electro)chemical and electrochemical reduction of carbon dioxide. *Recl. Trav. Chim. Pays-B.* 103 (10), 288-295, **1984**.
- (23) Grodkowski, J.; Behar, D.; Neta, P.; Hambright, P., Iron Porphyrin-Catalyzed Reduction of CO₂. Photochemical and Radiation Chemical Studies. *J. Phys. Chem. A* 101 (3), 248-254, **1997**.
- (24) Behar, D.; Dhanasekaran, T.; Neta, P.; Hosten, C. M.; Ejeh, D.; Hambright, P.; Fujita, E., Cobalt Porphyrin Catalyzed Reduction of CO₂. Radiation Chemical, Photochemical, and Electrochemical Studies. *J. Phys. Chem. A* 102 (17), 2870-2877, **1998**.
- (25) Grodkowski, J.; Neta, P., Cobalt Corrin Catalyzed Photoreduction of CO₂. *J. Phys. Chem. A* 104 (9), 1848-1853, **2000**.
- (26) Grodkowski, J.; Neta, P.; Fujita, E.; Mahammed, A.; Simkhovich, L.; Gross, Z., Reduction of Cobalt and Iron Corroles and Catalyzed Reduction of CO₂. *J. Phys. Chem. A* 106 (18), 4772-4778, **2002**.
- (27) Grodkowski, J.; Dhanasekaran, T.; Neta, P.; Hambright, P.; Brunshwig, B. S.; Shinozaki, K.; Fujita, E., Reduction of Cobalt and Iron Phthalocyanines and the Role of the Reduced Species in Catalyzed Photoreduction of CO₂. *J. Phys. Chem. A* 104 (48), 11332-11339, **2000**.
- (28) Dhanasekaran, T.; Grodkowski, J.; Neta, P.; Hambright, P.; Fujita, E., p-Terphenyl-Sensitized Photoreduction of CO₂ with Cobalt and Iron Porphyrins. Interaction between CO and Reduced Metalloporphyrins. *J. Phys. Chem. A* 103 (38), 7742-7748, **1999**.
- (29) Grodkowski, J.; Neta, P., Ferrous Ions as Catalysts for Photochemical Reduction of CO₂ in Homogeneous Solutions. *J. Phys. Chem. A* 104 (19), 4475-4479, **2000**.
- (30) Hendrickson, D. N.; Kinnaird, M. G.; Suslick, K. S., Photochemistry of (5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)iron(III) halide complexes, Fe(TPP)(X). *J. Am. Chem. Soc.* 109 (4), 1243-1244, **1987**.
- (31) Hoshino, M.; Ueda, K.; Takahashi, M.; Yamaji, M.; Hama, Y., Photoreduction of iron(III) tetraphenylporphyrin in ethanol studied by laser flash photolysis: effects of concentration on quantum yields. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (3), 405-408, **1992**.
- (32) Jones, S. E.; Srivatsa, G. S.; Sawyer, D. T.; Traylor, T. G.; Mincey, T. C., Redox chemistry of iron tetraphenylporphyrin imidazolate-chelated protoheme, and of their iron(II)-superoxide adducts in dimethyl sulfoxide. *Inorg. Chem.* 22 (26), 3903-3910, **1983**.

- (33) Anxolabehere-Mallart, E. Influences supramoléculaires sur la réaction redox Fe^(I)/Fe⁽⁰⁾ (ou Fe⁽⁰⁾ ?) dans les porphyrines de fer. Université Paris Diderot, Paris, **1991**.
- (34) Kadish, K. M.; Rhodes, R. K., Thin-layer spectroelectrochemical evidence of anion binding to (tetraphenylporphinato)iron(II) in nonaqueous media. *Inorg. Chem.* 22 (7), 1090-1094, **1983**.
- (35) Barrette, W. C.; Johnson, H. W.; Sawyer, D. T., Voltammetric evaluation of the effective acidities (pKa') for Brønsted acids in aprotic solvents. *Anal. Chem.* 56 (11), 1890-1898, **1984**.
- (36) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M., A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst. *Science* 338 (6103), 90-94, **2012**.
- (37) Passard, G. Transfert couplé électron-proton et rupture de liaison dans les processus électrocatalytiques. Etude mécanistique de la rupture de liaison C-O dans la catalyse de réduction électrochimique du CO₂ en CO par des porphyrines de fer et de la liaison C-M dans la catalyse de réduction d'une porphyrine de cobalt activée. Université Paris Diderot, Paris, **11 juillet 2014**.
- (38) Wilson, G. S.; Peychal-Heiling, G., Electrochemical studies of tetraphenylporphin, tetraphenylchlorin, and tetraphenylbacteriochlorin. *Anal. Chem.* 43 (4), 550-556, **1971**.
- (39) Hoshino, M.; Ueda, K.; Takahashi, M.; Yamaji, M.; Hama, Y.; Miyazaki, Y., Photoinduced decarbonylation from carbonyliron tetraphenylporphyrin in ethanol: effects of axial imidazole studied by laser flash photolysis. *J. Phys. Chem.* 96 (22), 8863-8870, **1992**.
- (40) Terekhov, S. N.; Kruglik, S. G., Photoreduction of ferric-tetraphenylporphyrin in oxygen-containing solvents revealed by resonance Raman and absorption spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 245 (2-3), 268-272, **1995**.
- (41) Suslick, K. S.; Fox, M. M.; Reinert, T. R., Influences on carbon monoxide and dioxygen binding to iron(II) porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* 106 (16), 4522-4525, **1984**.
- (42) Collman, J. P.; Brauman, J. I.; Iverson, B. L.; Sessler, J. L.; Morris, R. M.; Gibson, Q. H., Dioxygen and carbonyl binding to iron(II) porphyrins: a comparison of the "picket fence" and "pocket" porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* 105 (10), 3052-3064, **1983**.
- (43) Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Application in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic chemistry. 6 ed.; Wiley: **2009**.
- (44) Andrieux, C. P.; Gamby, J.; Hapiot, P.; Savéant, J.-M., Evidence for Inverted Region Behavior in Proton Transfer to Carbanions. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (33), 10119-10124, **2003**.
- (45) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M., Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins. Synergistic Effect of Lewis Acid Cations. *J. Phys. Chem.* 100 (51), 19981-19985, **1996**.
- (46) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M., Homogeneous catalysis of electrochemical hydrogen evolution by iron(0) porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (16), 3982-3983, **1996**.
- (47) Costentin, C.; Passard, G.; Robert, M.; Saveant, J.-M., Concertedness in proton-coupled electron transfer cleavages of carbon-metal bonds illustrated by the reduction of an alkyl cobalt porphyrin. *Chem. Sci.* 4 (2), 819-823, **2013**.
- (48) Micaroni, R. C. d. C. M.; Bueno, M. I. M. S.; Jardim, W. d. J., Degradation of acetonitrile residues using oxidation processes. *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (4), 509-513, **2004**.
- (49) Bhugun, I.; Lexa, D.; Saveant, J.-M., Vacuum-Triggered Flash Desolubilization Method for Determining the Solubility of Gases in Pure and Mixed Solvents. Application to Carbon Dioxide. *Anal. Chem.* 66 (22), 3994-3996, **1994**.
- (50) Hammouche, M.; Lexa, D.; Savéant, J.-M.; Momenteau, M., Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron("0") porphyrins. *J. Electroanal. Chem.* 249 (1-2), 347-351, **1988**.

- (51) Hoshino, M.; Kashiwagi, Y., Photoinduced decarbonylation of ruthenium(II) carbonyl octaethylporphyrin in acetonitrile: studies on the origin of the excitation wavelength dependence. *J. Phys. Chem.* 94 (2), 673-678, **1990**.
- (52) Thoi, V. S.; Kornienko, N.; Margarit, C. G.; Yang, P.; Chang, C. J., 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), 14413-14424, **2013**.
- (53) Shih, H.-W.; Vander Wal, M. N.; Grange, R. L.; MacMillan, D. W. C., Enantioselective α -Benzylation of Aldehydes via Photoredox Organocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (39), 13600-13603, **2010**.

Chapitre III - REDUCTION PHOTOELECTROCHIMIQUE

DU DIOXYDE DE CARBONE PAR DES PORPHYRINES DE FER

I. Principe

Dans les chapitres I et II nous avons exposé les principes des catalyses électro- et photochimique, puis résumé pour ces deux approches les systèmes les plus remarquables pour la réduction du CO₂, et enfin détaillé les propriétés catalytiques de porphyrines de fer. Nous avons également montré que chacune des deux approches présente des avantages et des inconvénients qui lui sont propres :

- En *catalyse électrochimique*, l'utilisation d'une électrode permet un contrôle précis de l'énergie fournie au système, et des catalyseurs efficaces et résistants ont été reportés dans la littérature. Cependant, l'énergie est apportée entièrement sous forme d'électricité, dont une fraction non négligeable est consommée en surplus du fait de la surtension nécessaire au déroulement de la réaction ;
- En *catalyse photochimique*, l'énergie est apportée sous forme de lumière (idéalement solaire), énergie d'origine renouvelable, mais la plupart des catalyseurs sont peu efficaces et/ou se dégradent rapidement.

L'approche développée dans ce chapitre est de combiner ces deux sources d'énergie dans un système de *catalyse photoélectrochimique*, où l'énergie est apportée à une (photo)électrode à la fois par un potentiel appliqué (modéré) et par irradiation lumineuse, ce qui présente *a priori* plusieurs avantages :

- Le fait d'irradier l'électrode et non plus directement le catalyseur peut grandement limiter la dégradation de ce dernier : en cela, l'approche photoélectrocatalytique s'apparente à l'utilisation d'un photosensibilisateur ;
- Comme en *catalyse électrochimique*, l'utilisation d'une électrode permet un contrôle plus fin de l'énergie apportée au système qu'en *catalyse photochimique* ;

- Le fait qu'une partie de l'énergie soit fournie par irradiation diminue le « coût » en électricité du processus par rapport à la catalyse électrochimique, en permettant la réduction du CO₂ à des potentiels appliqués moins négatifs : tout se passe comme si le fait d'irradier l'électrode diminuait la surtension nécessaire ;
- La source d'électrons étant l'électrode, on peut se passer du donneur sacrificiel d'électrons, qui peut être source de réactions parallèles entravant la réaction d'intérêt ;
- Le fait d'irradier l'électrode permet enfin d'utiliser des catalyseurs qui absorbent peu ou pas dans le domaine du visible, tout en tirant néanmoins parti de cette zone du spectre solaire.

Cependant, cette approche nécessite une électrode, qu'on appellera par la suite *photoélectrode*, dont l'irradiation est à l'origine d'un transfert d'électron. Les systèmes de *catalyse photoélectrochimique* nécessitent donc l'utilisation de *semi-conducteurs* (SC), dont la théorie est décrite brièvement et qualitativement ci-dessous.

II. Théorie des semi-conducteurs

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés des semi-conducteurs qui rendent possible leur utilisation en tant que photocathode.

1) Structure et diagramme de bandes

Les semi-conducteurs sont un cas particulier de cristaux covalents. Dans un cristal covalent, les atomes sont liés entre eux par des liens covalents, c'est-à-dire la mise en commun d'électrons de valence. Les orbitales du cristal se construisent selon les mêmes principes que ceux qui régissent la construction des orbitales moléculaires, mais elles font intervenir beaucoup plus d'atomes, ce qui fait que les niveaux d'énergie ne sont plus à proprement parler discrets, comme pour une molécule, mais forment des *bandes*. A l'intérieur d'une bande, la densité de niveaux d'énergie est grande et on peut considérer la bande comme un *continuum* de niveaux d'énergie.

Comme pour les orbitales, certaines bandes sont peuplées et d'autres sont vides. On appelle *bande de valence* (notée VB pour *valence band*) la bande peuplée de plus haute énergie, et on note E_v l'énergie de sa limite supérieure ; de même, on appelle *bande de conduction* (notée CB pour *conduction band*) la bande non peuplée de plus basse énergie, et on note E_c l'énergie de sa limite inférieure. Dans la VB, les électrons sont communs à plusieurs atomes mais ne peuvent pas se

déplacer sur de grandes distances : ils assurent la cohésion du cristal. Dans la CB, les électrons sont libres de se déplacer sur tout le cristal : ils sont responsables du passage du courant lorsque le cristal est soumis à une différence de potentiel. Entre ces deux bandes se trouve une *bande interdite*, ou *gap*, d'énergie notée E_G , telle que $E_G = E_C - E_V$.

D'après la mécanique statistique, la valeur de E_G détermine les *densités d'électrons* dans la bande de conduction et de *trous*^a dans la bande de valence. On distingue trois comportements différents pour un cristal soumis à une différence de potentiel :

- Si les deux bandes (valence et conduction) se superposent ou sont très proches (de l'ordre de $kT = 0,026$ eV pour $T = 298$ K), le *gap* est nul, et les électrons peuvent se déplacer sur de grandes distances pour tout potentiel appliqué, provoquant l'apparition d'un courant : le cristal est *conducteur*, comme pour les métaux ou le graphite (*cf.* Figure III-1, a).
- Si l'écart entre les deux bandes est largement supérieur à kT mais néanmoins relativement faible, de l'ordre de 1 ou 2 eV, alors à l'équilibre la grande majorité des électrons sont dans la bande de valence, mais leur densité dans la bande de conduction est non nulle (et par conséquent, il existe également un petit nombre de trous dans la bande de valence). Par ailleurs, l'irradiation du cristal par des photons d'énergie supérieure à celle du *gap* peut également provoquer le passage d'un grand nombre^b d'électrons dans la bande de conduction (*cf.* section IV-5). Le cristal ainsi décrit est donc isolant ou mauvais conducteur à l'équilibre, mais peut servir de conducteur sous irradiation, ce qui le rend particulièrement intéressant. On parlera alors de *semi-conducteur* (SC), dont les cristaux de silicium ou de gallium sont les exemples les plus connus (*cf.* Figure III-1, b).
- Si les deux bandes sont séparées d'une énergie supérieure à $\sim 4,5$ eV, alors la densité d'électrons dans la bande de valence est extrêmement faible et peut être considérée comme nulle. Le cristal est *isolant* quel que soit le potentiel appliqué (sauf cas extrême, comme la foudre). On peut citer comme exemple le diamant ou l'oxyde de silicium SiO_2 (*cf.* Figure III-1, c).

^a Un trou est une absence d'électron, et peut donc être assimilé à une charge $+e$, e la charge élémentaire.

^b Par rapport à la situation à l'équilibre.

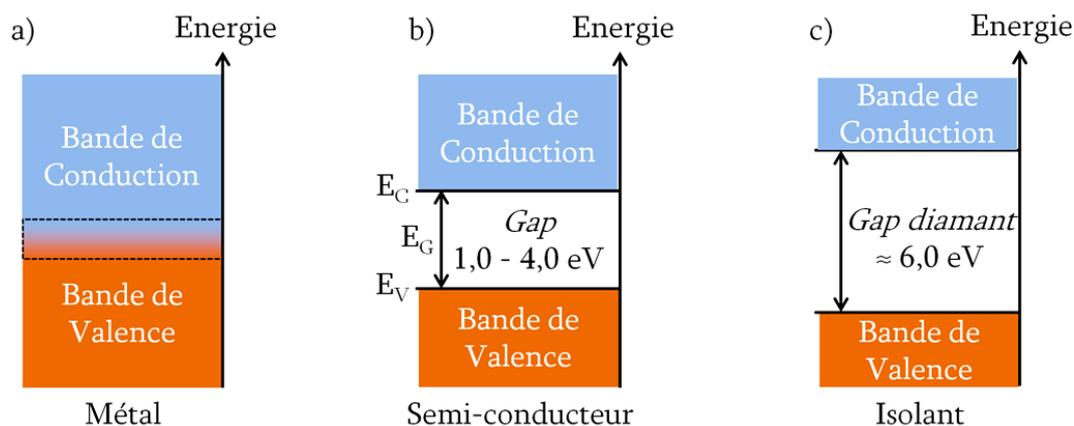


Figure III-1 : représentation des diagrammes de bandes des trois types de cristaux covalents :
(a) conducteur, (b) semi-conducteur et (c) isolant.

On définit également le *niveau de Fermi*, noté E_F , comme le niveau d'énergie où la probabilité de trouver un électron est de 0,5. « Niveau de Fermi » est un terme tiré de la description physique des semi-conducteurs. Il correspond au potentiel électrochimique de l'électron dans le SC, tout comme le potentiel d'un couple redox représente le potentiel électrochimique de l'électron dans ce couple.¹ Cependant, dans le cas du niveau de Fermi, le niveau de référence est pris par rapport au vide ($E_{\text{Vide}} = 0 \text{ eV}$) alors que les potentiels électrochimiques sont généralement pris par rapport à une électrode de référence (ENH, ECS). Pour passer de l'un à l'autre, la conversion couramment admise est que $E_{\text{ENH}} = -4,5 \text{ eV vs. vide}$. Lorsqu'il y aura besoin de les différencier, on notera $E_{F,SC}$ le niveau de Fermi du SC et $E_{F,redox}$ celui du couple redox. Dans un semi-conducteur *intrinsèque* (sans dopage, cf. section 3), les densités d'état dans la bande de conduction et dans celle de valence sont symétriques, et le niveau de Fermi est donc strictement à mi-chemin des deux bandes, c'est-à-dire au milieu du *gap*. Dans ce cas, il y a donc autant d'électrons dans la CB que de trous dans la VB.

2) Dopage

Cependant, en particulier à température ambiante, la densité d'électrons dans la CB reste faible, ce qui limite les applications possibles pour le matériau. Le plus souvent, un SC est donc *dopé* ou *extrinsèque* (cf. Figure III-2 ci-dessous, avec l'exemple du silicium) : certains des atomes sont substitués par d'autres, soit plus riches en électrons (le phosphore, par exemple), et on parle alors de dopage négatif et de *semi-conducteur dopé n* ou de *type n* ; soit plus pauvres (le bore, par exemple), et on parle alors de dopage positif, et de *semi-conducteur dopé p* ou de *type p*.

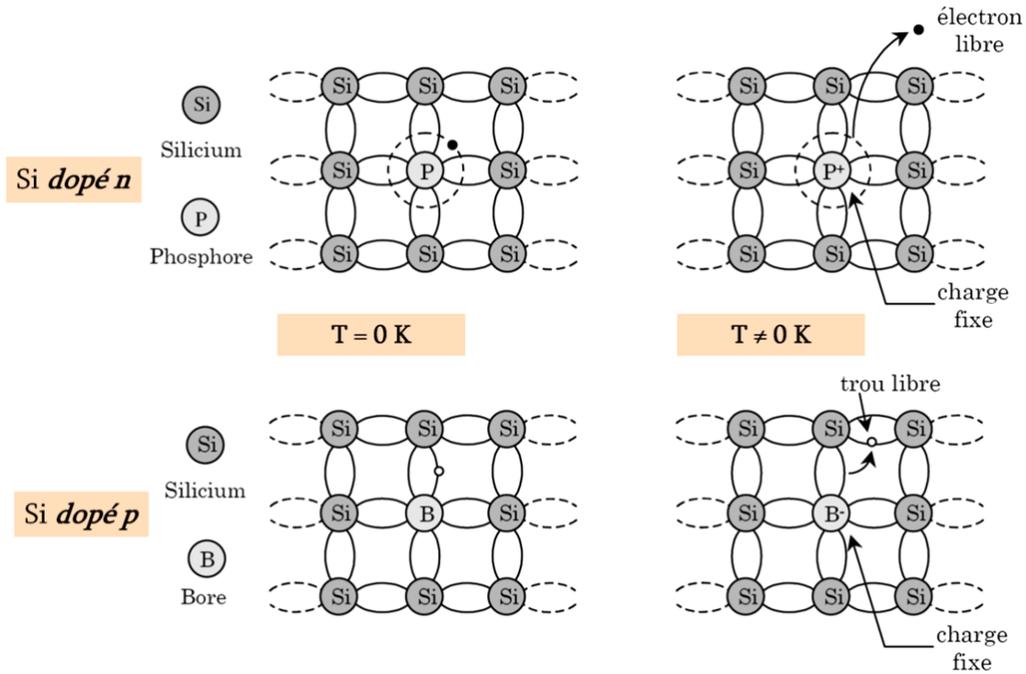


Figure III-2 : représentation de la structure atomique de cristaux de silicium dans le cas d'un dopage négatif « n » (en haut) et positif « p » (en bas).^c

Du point de vue des états électroniques, ce dopage se traduit par l'ajout de niveaux d'énergie dans le *gap*, qui sont soit des niveaux peuplés et d'énergie très proche de la CB (pour un dopage *n*), soit des niveaux non peuplés et d'énergie très proche de la VB (pour un dopage *p*), ce qui induit une dissymétrie des densités d'états. Le niveau de Fermi n'est alors plus au milieu du *gap*, mais se rapproche de la CB pour un SC dopé *n* ou de la VB pour un SC dopé *p* (cf. Figure III-3).

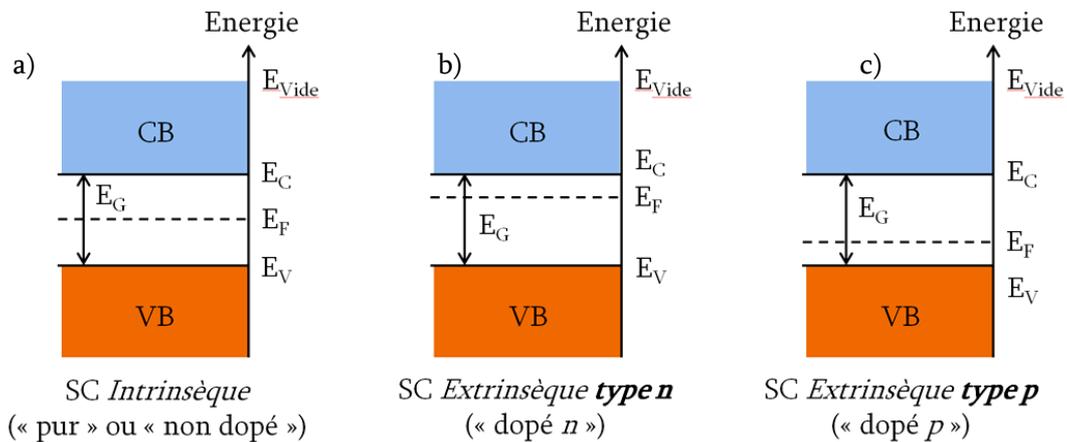


Figure III-3 : diagrammes de bandes pour un SC : (a) non dopé ; (b) dopé n et (c) et dopé p.

Cette dissymétrie est importante car c'est la différence entre l'énergie E_V (ou E_C) et E_F qui détermine les densités de trous (ou d'électrons) : si E_F est plus proche de la bande de valence, $E_F - E_V$ est beaucoup plus petite que $E_C - E_F$ et la concentration en trous dans la VB est alors beaucoup plus

^c Figure tirée des cours de l'Ecole Polytechnique Universitaire de Marseille.

grande que celle en électrons dans la CB. On dit alors que les trous sont les *porteurs de charge majoritaires* pour un SC de type *p*. Inversement, pour un SC de type *n*, les porteurs de charge majoritaires sont les électrons.²

Il convient enfin de noter que, même dopé, un semi-conducteur reste moins conducteur qu'un métal. On peut évaluer cela en comparant par exemple la valeur de la résistivité du cuivre (à 300 K), qui est de $17.10^{-9} \Omega \text{ cm}$, à celle du *p*-Si le plus dopé parmi ceux que nous avons testés, de l'ordre de $0,02 \Omega \text{ cm}$.^d

3) Interface SC - couple redox : équilibre

Jusqu'à présent, nous avons décrit des SC pris isolés et à l'équilibre, ce qui n'est pas le cas lorsqu'ils sont utilisés en tant que photoélectrode. Dans cette configuration, les SC sont mis en contact avec une solution contenant une ou plusieurs espèce(s) électroactive(s), appelée électrolyte, ce qui modifie la répartition des charges à l'interface SC-électrolyte. Contrairement au cas d'une interface métal-électrolyte, où les changements s'effectuent surtout dans la solution (double couche de Helmholtz), les changements dans le cas d'une interface SC-électrolyte ont lieu principalement à la surface du SC, sur une épaisseur allant de 10^{-5} à 10^{-4} cm.

En effet, lors du contact entre le SC et la solution, les potentiels électrochimiques (ou les niveaux de Fermi) des électrons ne sont *a priori* pas les mêmes des deux côtés de l'interface. Pour atteindre l'équilibre thermodynamique, un flux de charges a alors lieu par diffusion à travers l'interface. Ce flux fait intervenir principalement les porteurs de charge majoritaires : il y a donc une *déplétion* en porteurs de charge en surface du SC. Pour « combler » cette déplétion, d'autres porteurs de charge vont diffuser depuis l'intérieur du SC, sur une distance relativement grande du fait de la faible densité de charges par rapport à un métal. La zone dans laquelle la densité de porteurs de charge est différente de celle du SC isolé à l'équilibre est appelée *espace de charge* (EDC) ou *zone de déplétion*.

La conséquence de cette diffusion est donc l'existence d'un EDC dans lequel le potentiel (lié à la densité de charges) évolue. Puisque le potentiel évolue, l'énergie des électrons, et donc des états électroniques, évolue elle aussi, ce qui se traduit schématiquement par une *courbure* des bandes : vers le haut pour un SC dopé *n* (car moins d'électrons induisent une charge globale positive), vers

^d Plus la résistivité d'un matériau est élevée, moins il est conducteur.

le bas pour un SC dopé p (car moins de trous induisent une charge globale négative) (cf. Figure III-4).²

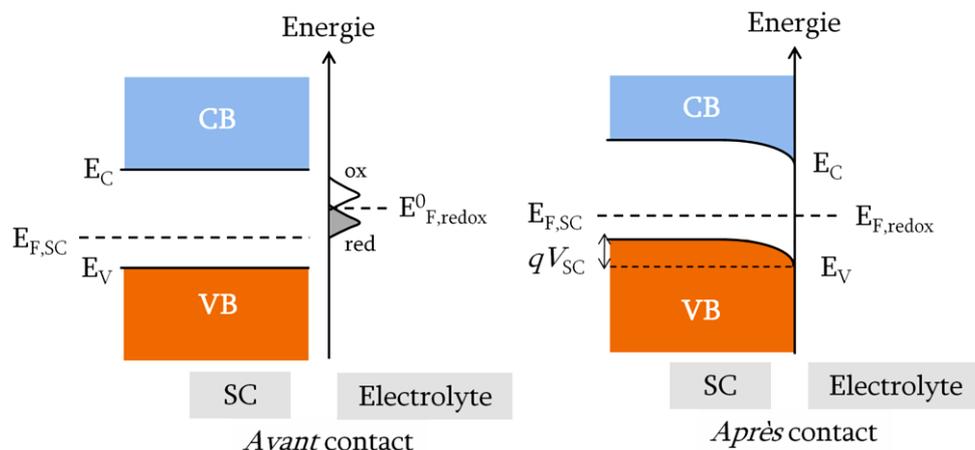


Figure III-4 : schéma de la courbure de bandes due au contact SC-électrolyte ; cas d'un SC de type p .

Cette courbure de bande a une grande importance dans les processus de transfert électronique sous irradiation, comme nous en discuterons dans le paragraphe 5-c. En effet, un transfert d'électrons vers une molécule électroactive en solution suppose que les électrons atteignent la surface, et soient donc physiquement séparés des trous créés lors de leur passage dans la CB. La courbure des bandes, qui correspond à une différence de potentiel, permet d'entraîner les électrons dans un sens et les trous dans l'autre, les deux étant de charges opposées.

4) Interface SC - couple redox : potentiel appliqué

Si on applique un potentiel entre un SC (*via* un contact ohmique) et une électrode de référence, on a alors une modification de la courbure des bandes, dans le cas dit de « *band pinning* » : les énergies des bandes sont fixes, et l'énergie du niveau de Fermi est « ajustée » uniquement par la modification de la courbure des bandes (c'est-à-dire par une modification de la densité de charges dans l'EDC du SC par diffusion des porteurs de charge).

Le potentiel pour lequel les bandes sont à nouveau droites - c'est-à-dire le potentiel qui fait que la densité de charges est à nouveau homogène dans tout le SC malgré le contact avec l'électrolyte - est appelé le *potentiel de bandes plates* (« *flat-band potential* ») et est noté E_{FB} (cf. Figure III-5, c). Le comportement du SC change alors selon la valeur que prend le *potentiel appliqué*, noté U_E , par rapport à E_{FB} . Le raisonnement est fait ici dans le cas d'un SC de type p , les trous sont donc les porteurs de charge majoritaires :

- Si $U_E > E_{FB}$: la concentration en trous dans l'EDC est très grande devant la concentration en électrons et supérieure à la concentration en trous dans le *corps* du SC (appelé *bulk*). Le potentiel est alors moins négatif en surface (dans l'EDC) que dans le *bulk*, ce qui provoque une courbure des bandes « vers le haut », donc vers des énergies moins négatives. On parle alors de *zone d'accumulation* (cf. Figure III-5, d) ;
- Si $U_E < E_{FB}$: la concentration en trous dans l'EDC est moins grande que dans le *bulk*, mais reste importante devant celle en électrons dans l'EDC. On parle alors de *zone de déplétion*, le potentiel est plus négatif en surface, d'où une légère courbure des bandes vers le bas. Le SC est généralement dans cet état quand aucun potentiel n'est appliqué (cf. Figure III-5, b) ;
- Si $U_E \ll E_{FB}$: la concentration en trous dans l'EDC est inférieure non seulement à celle dans le *bulk* mais aussi à la concentration en électrons dans l'EDC. Cette zone est appelée la *zone d'inversion* car, du fait du potentiel appliqué, les porteurs de charge majoritaires dans l'EDC ne sont plus les trous mais les électrons. Les bandes sont alors fortement courbées vers le bas, car la densité électronique est beaucoup plus grande en surface que dans le *bulk*, et donc le potentiel ψ est beaucoup plus négatif (cf. Figure III-5, a).

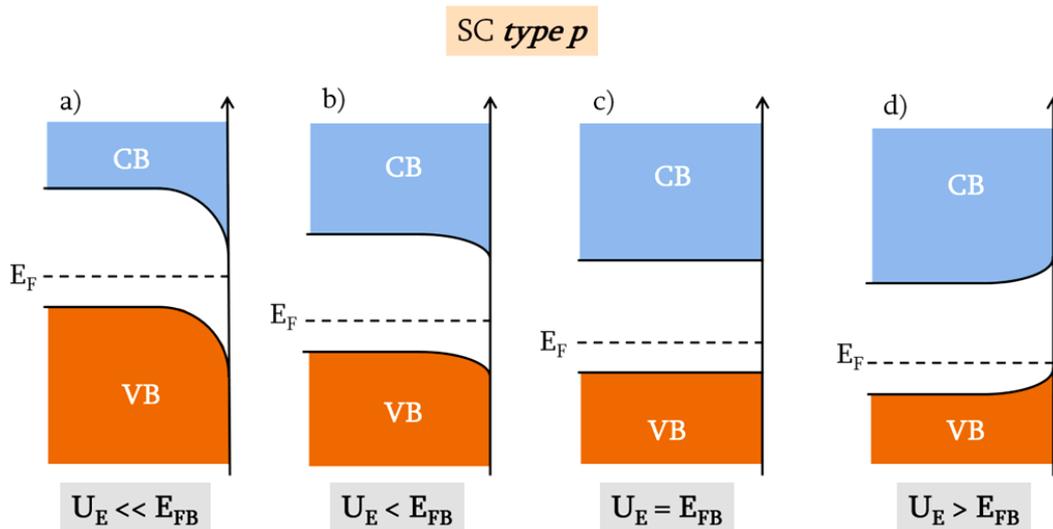


Figure III-5 : diagrammes de bandes dans le cas d'un SC de type p lorsqu'un potentiel U_E est appliqué : (a) zone d'inversion ; (b) zone de déplétion ; (c) potentiel de bandes plates ; (d) zone d'accumulation.

En modifiant le potentiel appliqué à l'électrode, on modifie la courbure des bandes du SC et donc (dans un cas de « *band pinning* ») le niveau de Fermi, ce qui rend plus complexe que pour un métal la prévision du comportement de l'électrode.³

5) Transfert de chargea) Courant sans photoexcitation ou « dark current »

On considère à présent une électrode constituée d'un SC non irradié. Un point important est que, bien que l'énergie du niveau de Fermi puisse être modifiée par l'application d'un potentiel, les électrons ou trous permettant le transfert de charge vers la molécule électroactive en solution proviennent uniquement des limites des bandes (E_V et E_C). Ces limites de bandes sont fixes dans le cadre envisagé jusqu'ici (« *band pinning* »), ce qui signifie que seule importe leur différence d'énergie avec l'énergie de $E_{F,redox}$.

Pour prévoir l'aspect de la *courbe intensité-potentiel* (i-E) d'un système SC - couple redox, il convient donc tout d'abord de déterminer si $E_{F,redox}$ est plus proche de la VB ou de la CB. Il faut ensuite considérer les porteurs de charge majoritaires dans cette bande, selon le type de conducteur et le potentiel appliqué par rapport à E_{FB} .

Prenons pour exemple une espèce dont le niveau de Fermi serait proche de la VB d'un SC de type *p*, en considérant tout d'abord que $U_E > E_{FB}$ (zone d'accumulation, cf. Figure III-6, c).²⁻³ Alors, étant donné que les trous sont les porteurs de charge majoritaires, le courant d'oxydation^e (ou courant anodique) est relativement grand, alors que celui de réduction (ou courant cathodique) est très faible voire nul du fait de la très petite densité d'électrons dans la VB.

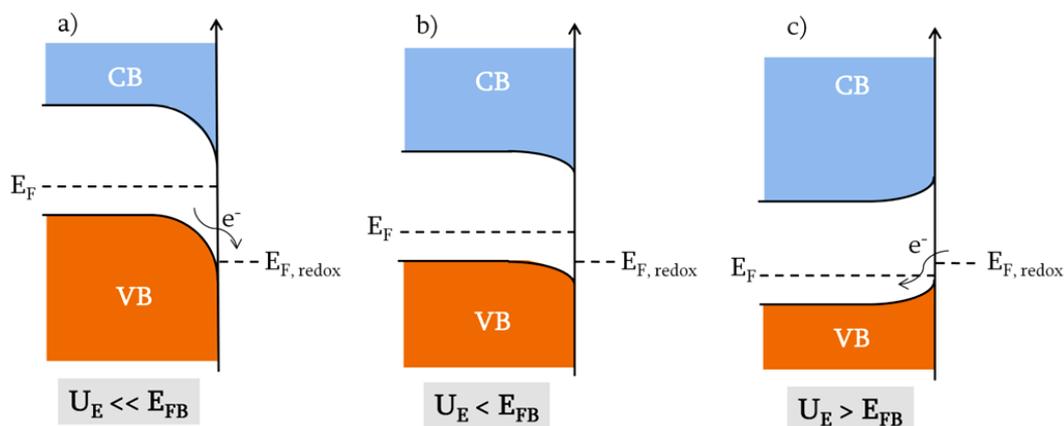


Figure III-6 : schématisation des processus de transferts de charge entre un SC de type *p* et un couple redox dont le niveau de Fermi est proche de la VB en fonction du potentiel appliqué.

^e Le transfert de trous du SC vers l'espèce électroactive est une autre manière de voir le transfert d'électrons de l'espèce vers le SC.

Si cette fois $U_E < E_{FB}$ (zone de déplétion, cf. Figure III-6, b), la concentration des trous en surface est plus faible que dans le *bulk* mais reste majoritaire devant celle des électrons : le courant cathodique est faible (car moins de trous) et le courant anodique reste quasi nul (pas d'électrons). Cette dissymétrie des courbes i - E des SC est une de leurs caractéristiques, sur laquelle repose le fonctionnement des diodes (le courant ne passant que dans un sens).²

Enfin, si $U_E \ll E_{FB}$ (zone d'inversion, cf. Figure III-6, a), alors cette fois les porteurs majoritaires sont les électrons (et non plus les trous) et le courant cathodique est donc nul (trous minoritaires) tandis que le courant anodique est relativement grand (l'espèce redox est réduite par les électrons, devenus majoritaires) : on a atteint la *tension de claquage* (« *breakdown voltage*»), potentiel appliqué minimum pour lequel le SC fonctionne en courant inverse.

De plus, contrairement au cas de l'interface métal-électrolyte, la cinétique de ces transferts de charge est principalement dictée par les propriétés du SC (densité de porteurs de charge, taux de recombinaison) et non pas celles de l'interface.

b) Courant sous photoexcitation ou « photocourant »

Lorsque le SC est excité par des photons d'énergie supérieure ou égale à E_G , des électrons peuvent passer de la VB à la CB et donner lieu à un courant électrique, qu'on appellera *photocourant*. Dans le reste de ce travail, on considérera le cas où, quelle que soit l'énergie du photon, les électrons ont tous l'énergie de E_C (électrons qualifiés de thermalisés).

Le premier point important est que le nombre absolu d'électrons excités dans la bande de conduction est égal au nombre de trous créés dans la VB. Néanmoins, dans le cas d'un SC dopé n , la proportion d'électrons excités est moindre que celle de trous créés. En effet, si l'on considère la situation avant et après irradiation, étant donné que les électrons sont majoritaires lorsque le SC est à l'équilibre, la variation relative du nombre d'électron $\Delta n / n$ due à l'irradiation est moindre que celle des trous. Dans le cas d'un SC dopé p , la variation relative du nombre d'électrons excités est cette fois grande devant celle du nombre de trous créés, car les trous sont majoritaires avant irradiation.⁴ La variation de courant sous irradiation est donc plus grande pour les porteurs de charge minoritaires : il en découle que le *photocourant* est essentiellement dû à ces porteurs minoritaires (tandis que le *dark current* est essentiellement dû aux porteurs majoritaires).

Pour qu'un SC puisse servir de photoélectrode, il faut qu'après avoir été excités les électrons se déplacent, d'une part pour diminuer la probabilité de recombinaison avec un trou, et d'autre part pour atteindre la surface et ainsi pouvoir être transférés à l'espèce en solution. Ce déplacement s'effectue grâce à la courbure des bandes : les électrons perdent de l'énergie potentielle au fur et à mesure qu'ils acquièrent de l'énergie cinétique et ils « suivent » donc les courbures des bandes « descendantes », tandis que l'inverse est vrai pour les trous, de charge opposée. Si la recombinaison des électrons avec les trous est suffisamment lente ou négligeable, les électrons atteignent donc la surface et peuvent être transférés à toute molécule dont le niveau de Fermi est *a priori* inférieur à E_C (par exemple la porphyrine sur la figure III-7 ci-dessous).

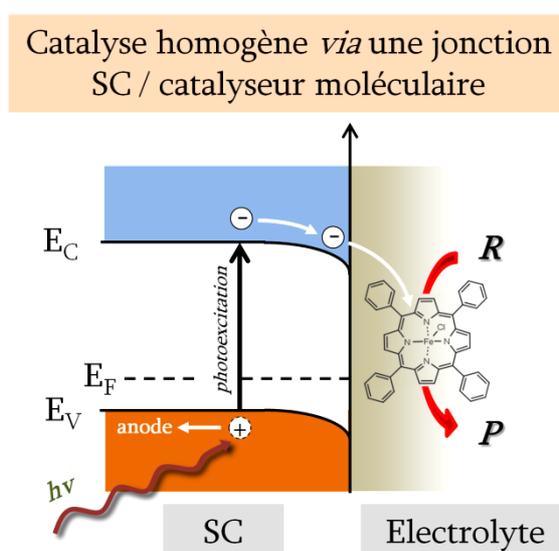


Figure III-7 : schéma du fonctionnement d'un SC de type *p* sous irradiation pour la réduction d'un catalyseur moléculaire, ici une porphyrine de fer.

6) Etats de surface

En réalité, les niveaux de Fermi des porphyrines étudiées dans cette partie et celui du catalyseur utilisé par Kubiak et coll. ($\text{Re}(\text{tBu-bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$)⁵ sont *a priori* supérieurs à E_C pour le *p*-Si utilisé. L'utilisation de ce dernier n'aurait donc pas dû permettre la réduction de ces catalyseurs, à cause du phénomène déjà évoqué de « *band pinning* » qui fixe les positions des limites des bandes (E_V et E_C) quel que soit le potentiel appliqué. De ce fait, seule la courbure des bandes varie et fait varier le niveau de Fermi du SC.

Cependant, ce phénomène de « *band pinning* » est rarement observé à cause de l'existence d'*états de surface* (notés ST pour *surface states*). En effet, les SC utilisés comme électrodes ne sont pas de dimension infinie, et en surface les atomes ont un environnement différent de celui du *bulk* du matériau : ils n'ont pas le même nombre d'atomes voisins, et ne peuvent donc pas former le

même nombre ni le même type de liaisons que dans le reste du SC. On parle alors de *liaisons pendantes* (« *dangling bonds* », cf. Figure III-8, a). Celles-ci se réarrangent, par exemple en formant une alternance de liaisons doubles et simples (cf. Figure III-8, b), ou se lient avec d'autres atomes (formation de liaisons Si-O par exemple). Les électrons des atomes impliqués dans ces réarrangements possèdent alors des niveaux d'énergie différents de ceux du *bulk* du matériau, niveaux qui peuvent se trouver dans le *gap*.

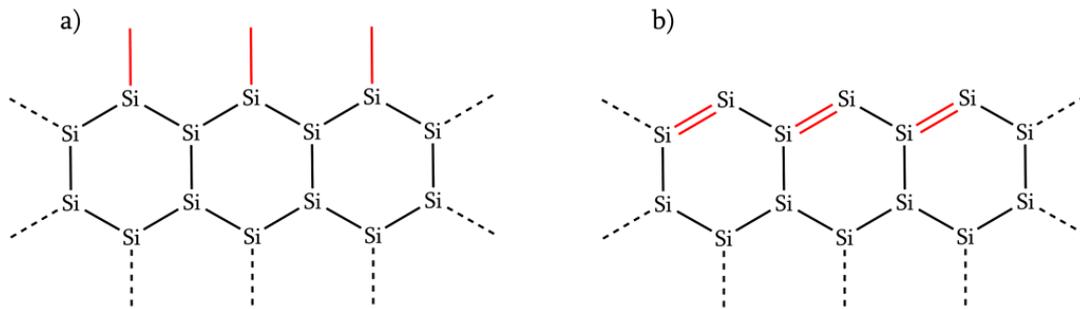


Figure III-8 : schéma (en projection dans un plan) des liaisons pendantes (a) avant et (b) après réarrangement dans le cas d'un cristal de Si.

Considérons alors le cas où la densité des états de surface est suffisamment élevée et avec un *niveau de Fermi des états de surface*, $E_{F,ST}$, se trouvant dans le *gap* du SC et relativement proche du niveau de Fermi du SC ($E_{F,SC}$). Supposons maintenant qu'un potentiel négatif soit appliqué à cette électrode, de façon à ce qu'on ait $U_E < E_{FB}$ (zone de déplétion, cf. Figure III-9, a). Un transfert de charge est alors possible entre la VB et $E_{F,ST}$ (cf. Figure III-9, b). Si l'on diminue le potentiel appliqué, l'effet sur un SC infini et idéal (sans ST) serait d'accentuer la courbure des bandes (cf. section 4). Dans le cas présent, l'excès d'électrons dû au potentiel est à nouveau transféré dans les états de surface, et l'EDC du SC reste inchangé. La conséquence de ce phénomène est que le niveau de Fermi du SC (E_F) ne varie plus : on parle de « *Fermi level pinning* ». ⁴

De plus, parce que la densité de charges est de plus en plus négative en surface du SC, la solution à l'interface se structure (couches de Helmholtz et de Gibbs) comme dans le cas d'une interface avec un métal (cf. Figure III-9, c) : le potentiel ne varie plus dans le SC mais dans la solution. Ce comportement « semblable à celui d'un métal » permet *a priori* de réduire ou oxyder des espèces dont le potentiel n'est pas dans le *gap* du SC, car il correspond à un changement d'énergie des limites de bandes E_V et E_C . ²

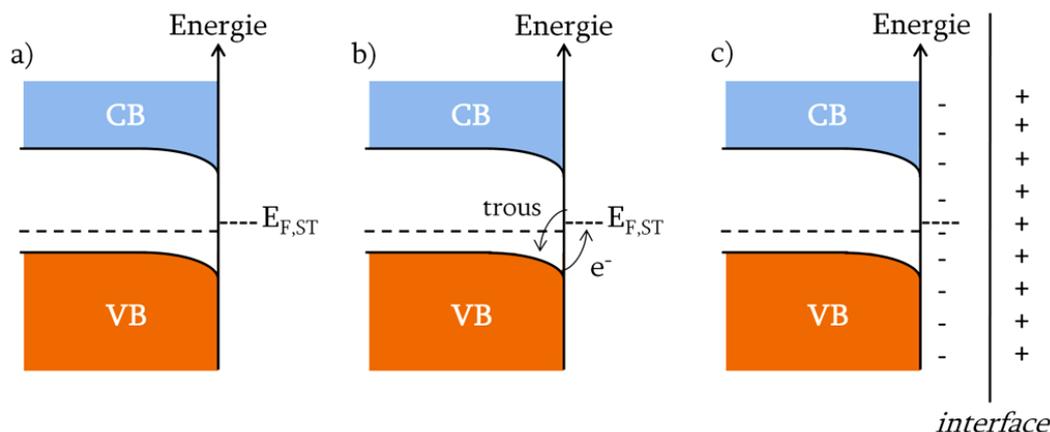


Figure III-9 : diagrammes de bandes dans le cas de « Fermi level pinning » d'un SC de type p.

Ces états de surface peuvent avoir plusieurs autres effets : retenir un excès de charges, provoquer l'absorption de photons d'énergie inférieure à celle du *gap*, provoquer une courbure des bandes (du fait de l'équilibre entre le niveau de Fermi du *bulk* et celui des états de surface), ou encore favoriser la recombinaison électron-trous. La prévision du comportement d'un SC en fonction du potentiel appliqué est donc moins aisée que dans le cas d'un métal.

III. Etat de l'art

Nous avons, dans la section I de ce chapitre, présenté le principe de la catalyse photoélectrochimique. Plusieurs types de *systèmes photoélectrocatalytiques* sont envisageables :

- La photoélectrode réalise directement la réduction du CO₂, et de la même manière que pour l'électrocatalyse, on parlera alors de *photoélectrocatalyse* ;
- La photoélectrode transfère des électrons à un catalyseur moléculaire, et toujours par parallélisme avec la catalyse électrochimique, on parlera alors de *catalyse photoélectrochimique moléculaire, homogène* si le catalyseur est en solution, *hétérogène* si le catalyseur est greffé sur la photoélectrode.

Kubiak et coll. résumant ces différentes possibilités sous forme d'un schéma (*cf.* Figure III-10).⁶ Nous suivrons cette description pour présenter les principaux systèmes existants dans la littérature, en nous concentrant plus particulièrement sur les systèmes de catalyse photoélectrochimique moléculaire.

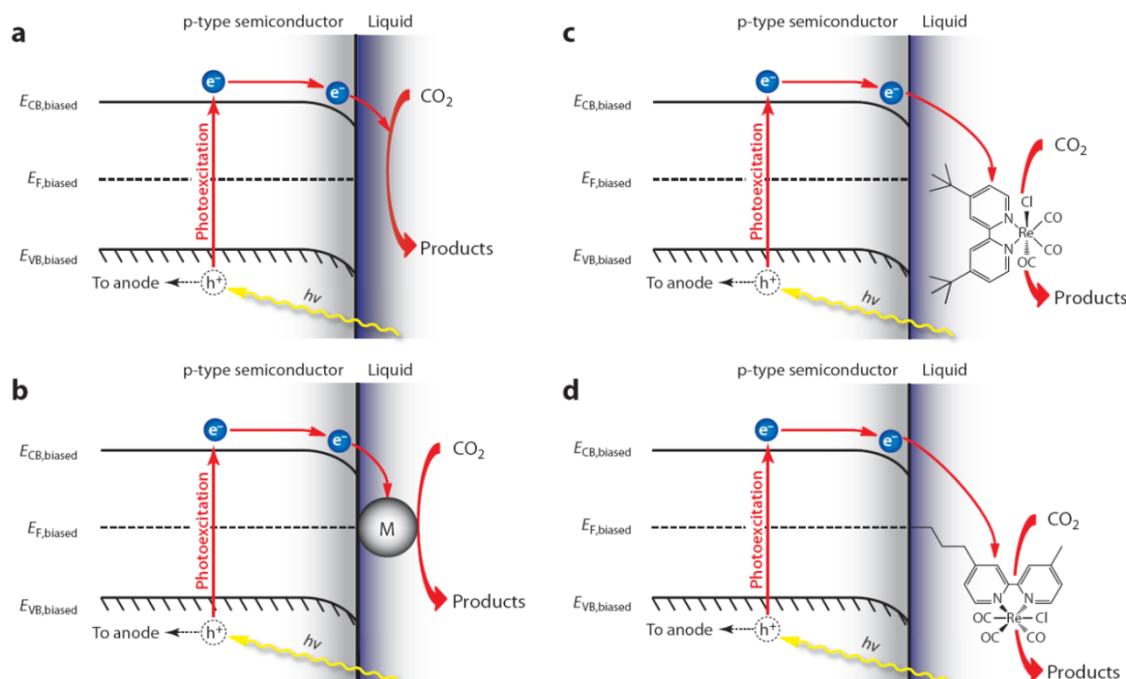


Figure III-10 : différents types de systèmes photoélectrocatalytiques : (a) et (b) photoélectrocatalyse avec des électrodes (a) en SC et (b) en SC recouvert de nanoparticules de métal ; (c) catalyse photoélectrochimique moléculaire homogène ; (d) catalyse photoélectrochimique moléculaire hétérogène.⁶

1) Catalyse photoélectrochimique

Les premières tentatives de réduction de CO_2 par des photocathodes datent de la fin des années 1970. Halmann et coll.⁷ et Honda et coll.⁸ ont reporté la photoélectroréduction de CO_2 en milieu aqueux par, respectivement, une photocathode de p -GaP et des suspensions de poudres de WO_3 , TiO_2 , ZnO , CdS , GaP et SiC . Ils obtiennent de nombreux produits de réduction dont l'acide formique, le formaldéhyde ou le méthanol.

Depuis, de nombreuses études ont été menées, en milieu aqueux ou dans des solvants organiques.⁶ Ces derniers présentent l'avantage d'une plus grande solubilité de CO_2 combinée à une faible solubilité de CO , tandis que l'eau peut former des carbonates à partir du CO_2 dissout et constituer une source importante de protons. Ce dernier point est d'importance car si on considère les niveaux E_C et E_B pour les SC les plus utilisés (cf. Figure III-11), la réduction de CO_2 en $CO_2^{\bullet-}$ est dans la plupart des cas d'un potentiel standard plus bas (ou d'énergie plus haute) que E_C , et la réaction est alors *a priori* impossible (cf. section II). Au contraire, la plupart des réactions de réduction de CO_2 faisant intervenir plusieurs électrons et protons ont un potentiel se situant dans le *gap*, et sont donc possibles. Notons que la réduction des protons l'est également.

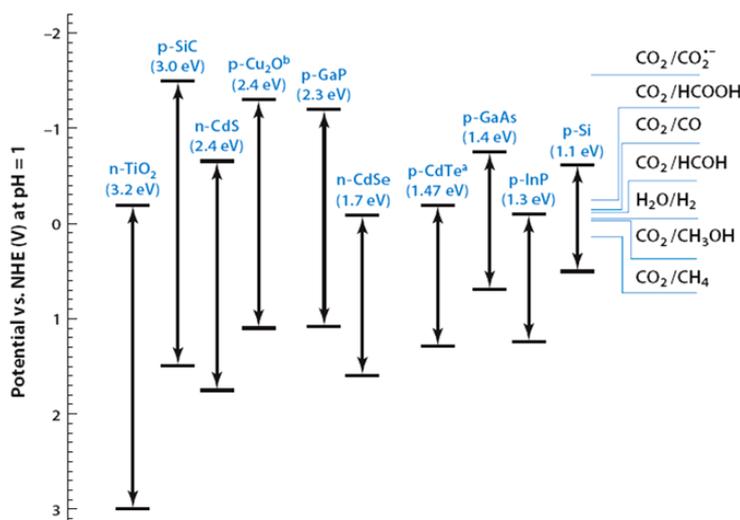


Figure III-11 : diagramme d'énergie des bandes des principaux SC dans l'eau, par rapport à l'ENH à $pH = 1$.⁶

L'utilisation en milieux aqueux présente de plus la difficulté supplémentaire du contrôle du pH, comme l'a montré l'étude de Junfu et Baozhu, dans laquelle le pH détermine quelle réaction, entre la réduction des protons ou du CO_2 , est favorisée.⁹ D'une manière générale, dans les milieux aqueux, la sélectivité et les efficacités faradiques sont faibles. Dans les milieux non aqueux, ces deux propriétés sont meilleures, notamment parce que CO est souvent le seul produit de réduction du CO_2 observé. Les efficacités faradiques restent néanmoins relativement faibles (90 % dans le meilleur des cas, mais souvent moins de 50 %, *cf.* Tableau 2, SI de la référence [6]). De plus, des travaux ont attribué la production de méthane ou méthanol à la corrosion de la photocathode par H_2CO_3 , à la photolyse de la résine autour de l'électrode ou à la formation de Ga métallique à la surface de la photocathode.¹⁰⁻¹¹

L'ajout de nanoparticules métalliques (Pb, Ag, Au, Pd, Ni, Cu) à la surface des photocathodes a permis de modifier la répartition des produits de réduction. Par ailleurs, il a été mis en évidence que cette répartition est différente pour une électrode en métal et une photoélectrode en SC recouverte de nanoparticules de ce même métal : par exemple, une photoélectrode de *p*-InP (100) dans un mélange méthanol / LiOH 0,08 mM et recouverte de nanoparticules de cuivre ne donne pas de méthane, au contraire d'une électrode de cuivre.¹²⁻¹³ Les mécanismes expliquant ces observations, ainsi que plus généralement ceux concernant la réduction sur électrode en SC, ne sont pas élucidés à l'heure actuelle.

De très nombreux exemples de *systèmes photoélectrocatalytiques* composés de SC avec et sans nanoparticules de métal existent (*cf.* Tableau 2, SI de la référence [6]), mais dans l'ensemble leur efficacité faradique et surtout leur sélectivité restent faibles, comme dans les cas des systèmes

électrocatalytiques (cf. Chapitre I, section III-2). Une façon d'améliorer cette sélectivité est d'utiliser des systèmes de *catalyse photoélectrochimique moléculaire*, qui font l'objet de la section suivante.

2) Catalyse photoélectrochimique moléculaire

S'il existe de nombreux exemples de *systèmes photoélectrocatalytiques* pour la réduction du CO₂, ceux mettant en œuvre un *catalyseur photoélectrochimique moléculaire*, que ce soit de manière *homogène* ou *hétérogène*, sont plus rares. Ils seront présentés selon la même classification que dans les chapitres I et II.

a) Ligands de type polypyridyle

i. Avec le rhénium (Re)

Depuis les articles de Lehn et coll.¹⁴⁻¹⁵ les catalyseurs de type *fac*-Re(bpy)(CO)₃Cl ont reçu une attention considérable en catalyses photochimique et électrochimique. En revanche, il existe peu d'études les ayant utilisés dans un système de catalyse photoélectrochimique, et ce malgré des résultats encourageants. La première date de 1986 : Cabrera et Abruña ont étudié la réduction de CO₂ en CO par des électrodes en *p*-Si et *p*-WSe₂ recouvertes d'un film de polymère de Re(vbpy)(CO)₃Cl dans l'ACN (vbpy, cf. Figure I-8).¹⁶ Ils ont reporté une vague de réduction à - 0,8 V vs. ECS pour *p*-Si et - 0,65 V vs. ECS pour *p*-WSe₂. Lors de photoélectrolyses, ils ont obtenu des TON(CO) de 450 et des FE de l'ordre de 100 %, mais le potentiel appliqué n'est pas indiqué. En revanche, une dégradation rapide de l'activité catalytique du système a été observée.

La seconde étude, de Kubiak et coll., a étudié la photoélectroréduction de CO₂ par Re(^tBu-bpy)(CO)₃Cl en solution à l'aide d'une photocathode de *p*-Si (^tBu-bpy, cf. Figure I-8), dans ACN. Les auteurs ont reporté un *photovoltage* (la différence entre le potentiel de réduction sur *p*-Si illuminé et celui sur Pt) de 570 ± 30 mV, ce qui signifie que la réduction de CO₂ se produit vers - 1,4 V vs. ECS sur *p*-Si (au lieu de - 2 V vs. ECS sur Pt). Là encore, le seul produit de réduction détecté est CO et la FE est de 97 ± 3 %. Le catalyseur apparaît stable pendant les 3 h qu'a duré la photoélectrolyse.⁵

ii. Avec le ruthénium (Ru)

Arai et coll. ont reporté récemment la réduction de CO₂ en HCOOH par une photocathode composée de *n*-Ta₂O₅ et modifiée par [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺, [Ru(dcbpy)(bpy)(CO)₂]²⁺ et [Ru(dcbpy)₂(CO)₂]²⁺, liés de manière covalente. Les TON mesurés concernant HCOOH pour un

potentiel appliqué de $-0,8 \text{ V vs. NHE}$ (dans l'ACN) pendant 8 h sont de 89 pour $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$, 30 pour $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{CO})_2]^{2+}$ et 8 pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$, avec une sélectivité de plus de 75 %. La réaction nécessite cependant l'ajout de TEOA comme donneur de protons.¹⁷ Ce groupe a également tenté de réaliser la même chose en milieu aqueux, en se basant sur les études de Deronzier et coll.¹⁸ en catalyse électrochimique : ils ont cette fois utilisé un polymère de $\text{Ru}[4,4'\text{-di}(1\text{H-pyrroldyl-3-propylcarbonate})\text{-}2,2'\text{-bipyridine}](\text{CO})(\text{ACN})\text{Cl}_2$, noté RuCE (*cf.* Figure III-12), déposé sur une cathode en $p\text{-InP-Zn}$. Pour un potentiel appliqué de $-0,3 \text{ V vs. ECS}$ pendant 3 h, la FE maximale obtenue est de 62,3 %.¹⁹

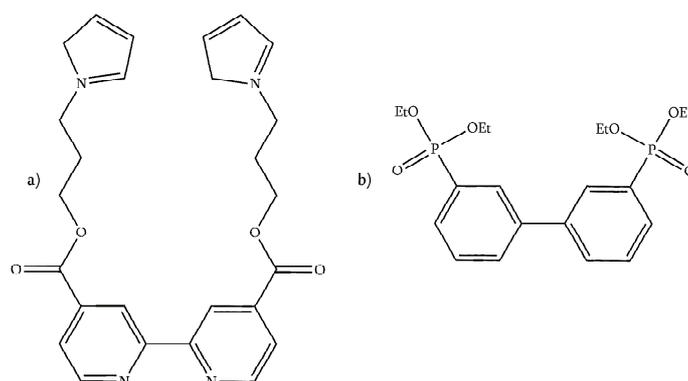


Figure III-12 : schéma des ligands des complexes (a) RuCE et (b) RuCA.²⁰

Plus récemment, la même équipe a entrepris d'améliorer les performances de leur système en fonctionnalisant les électrodes d'InP par un copolymère de RuCE et RuCA ($\text{Ru}(4,4'\text{-diphosphate éthyl-}2,2'\text{-bipyridine})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, *cf.* Figure III-12) et en couplant cette photocathode à une photoanode en TiO_2 réalisant l'oxydation de l'eau. L'objectif est que l'eau soit à la fois source de protons et d'électrons, selon le schéma en Z reproduit sur la figure III-13 ci-dessous :

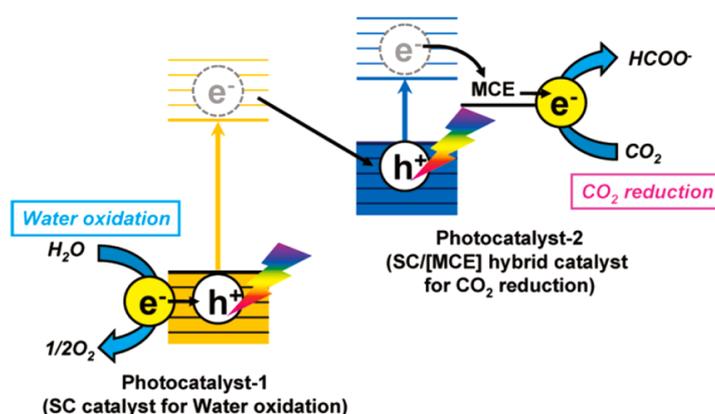


Figure III-13 : schéma en Z pour la photoréduction du CO_2 couplée à la photooxydation de l'eau via des photoélectrodes respectivement en $p\text{-In-[RuCE + RuCA]}$ et TiO_2 .²⁰

Le TON maximal obtenu pour HCOOH est de 17 en 24 h, et l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse est de 0,04 %, représentant 20 % de celle de certaines plantes.²⁰

Enfin, comme l'indium est un élément rare, les auteurs ont cherché à le remplacer par $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, noté CZTS, semi-conducteur composé d'éléments plus abondants et moins chers. La photocathode composée de CZTS modifiée par un copolymère de RuCE + RuCA a montré une efficacité de 82 %, soit supérieure à celle de *p*-InP, et des TON de 5 ont été obtenus après 3 h d'irradiation pour un potentiel appliqué de - 0,7 V *vs.* ECS.²¹

b) Ligands de type macrocycle

i. Cyclam

En 1982, Bradley et Tysak ont montré que la réduction de complexes de type $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{cyclam})]^{2+}$ par une photocathode de *p*-Si était possible et se faisait à des potentiels de l'ordre de - 0,9 V *vs.* ECS.²² En se basant sur ces travaux et sur les résultats obtenus en catalyse électrochimique, où les complexes de type Ni(cyclam) sont remarquables du fait de leur haute sélectivité même en milieu aqueux (*cf.* Chapitre I section III-3), ils ont ensuite étudié la photoélectroréduction de CO_2 avec ce système. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec $[(\text{Me}_6[14]\text{aneN}_4)\text{Ni}]^{2+}$ (*cf.* Figure III-14) : pour un potentiel de l'ordre de - 0,8 *vs.* ECS,^f dans un mélange ACN- H_2O 4 :1 (en volume), CO et H_2 ont été produits avec un rapport de 2 : 1 et une efficacité globale de 95 ± 5 %. Dans de l'ACN sans eau, seul CO a été produit mais à des potentiels plus négatifs, de l'ordre de - 1,3 V *vs.* ECS.²³

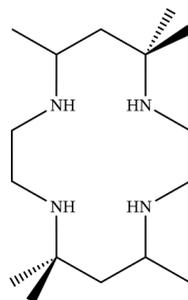


Figure III-14 : schéma du ligand $\text{Me}_6[14]\text{aneN}_4$.

A la fin des années 1980, Petit et coll. ont étudié un système similaire : une solution de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ dans l'eau avec des photocathodes en *p*-GaAs ou *p*-GaP. Ils ont mené une étude complète non seulement sur les performances catalytiques du système, mais également sur sa stabilité et les raisons possibles de dégradation de l'activité catalytique de l'électrode. Sur *p*-GaAs, avec une électrode fraîchement traitée et un potentiel appliqué de - 1,2 V *vs.* ECS, ils ont obtenu un mélange de H_2 et CO dans des proportions 2 : 3 et une efficacité globale de 78 %. Sans

^f Les auteurs précisent que la valeur exacte du potentiel de la vague de réduction varie légèrement d'une électrode à l'autre.

$[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$, seul H_2 est obtenu avec une efficacité de 76 %. Les TON obtenus restent très faibles, voire inférieurs à 1.²⁴ Avec *p*-GaP, à un potentiel de - 0,45 V *vs.* ECS, la FE par rapport à CO est de 83 % et la sélectivité de 83 % également (la FE globale pour CO et H_2 confondus est de 100%). A un potentiel de - 0,75 V *vs.* ECS, la FE est de 85 % et la sélectivité de 91 %. Les auteurs ont également montré qu'une plus grande quantité de catalyseur favorisait la stabilité du système, et que la dégradation de la plaque était probablement due à la formation sur l'électrode « d'îlots » de carbone provenant du CO_2 ou des produits de réduction.²⁵

ii. Porphyrines

En 2013, Pickett et coll. ont reporté la photoélectroréduction du CO_2 par un système composé d'une photocathode en *p*-Si et d'une porphyrine de fer, FeTPPCl ,[§] en solution dans un mélange d'ACN et de DMF (95 : 5 en volume). Comme en catalyse électrochimique, l'ajout d'un acide de Brønsted faible exalte la catalyse photoélectrochimique d'une manière remarquable : à - 1,1 *vs.* ECS, la densité de courant passe de - 150 $\mu\text{A cm}^{-2}$ sans à - 2000 $\mu\text{A cm}^{-2}$ avec 0,41 M de TFE (*cf.* Figure III-15). Pour une solution à 0,2 mM de FeTPP et 0,28 mM de TFE, les auteurs ont reporté une FE(CO) de 92 % et un TON(CO) de 120 à - 1,1 V *vs.* ECS pendant 4 h sous irradiation.

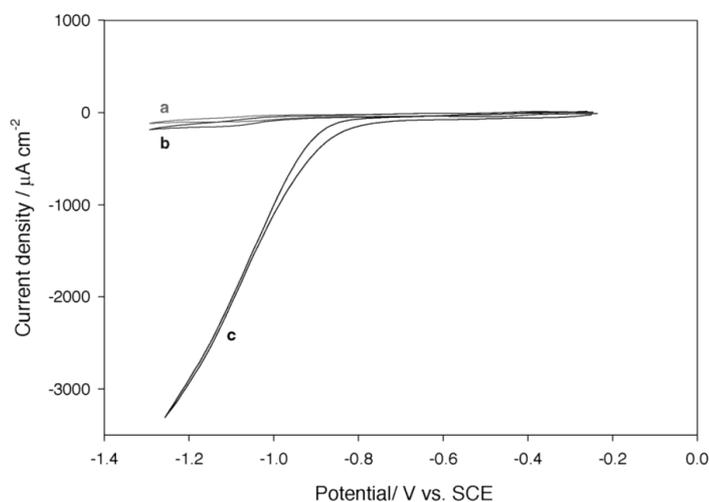


Figure III-15 : CV sur *p*-Si d'une solution contenant : (a) FeTPP sous argon ; (b) FeTPP sous CO_2 ; (c) FeTPP avec 0,41 M de TFE sous CO_2 dans un mélange ACN / DMF (95 : 5) avec 0,1 M de Bu_4NBF_4 .²⁶

[§] Une porphyrine « à panier » a également été étudiée, mais on ne s'intéressera qu'aux résultats obtenus avec FeTPP, plus performante.

3) Objet de l'étude

Même si pour tous les systèmes présentés le fait de coupler les deux approches permet d'observer la réduction du CO₂ pour des potentiels bien moins négatifs que dans un système électrocatalytique, l'efficacité réelle des systèmes photoélectrocatalytiques est difficile à évaluer. En effet, de très nombreux paramètres sont à prendre en compte, qui concernent à la fois les caractéristiques électrochimiques du catalyseur (surtension, densité de courant, charge transférée) et photochimiques (longueur d'onde et intensité d'irradiation, efficacité de conversion).

Néanmoins, à partir des résultats obtenus dans l'équipe concernant la catalyse électrochimique avec Fe**TPP**, Fe**TDHPP** et Fe**DF₅DDHPP**, et le fait qu'en catalyse photochimique le principal facteur limitant les performances de ces porphyrines est leur dégradation (*cf.* Chapitre II), nous nous sommes intéressés à l'étude de la catalyse photoélectrochimique de la réduction de CO₂ par ces trois porphyrines. En effet, comme déjà mentionné dans la section I de ce chapitre, l'utilisation d'une photocathode permet de s'affranchir de la présence du donneur sacrificiel d'électrons. De plus, le *p*-Si ayant un *gap* de l'ordre de 1,1 eV (correspondant à un maximum d'absorption vers 1120 nm),^h l'irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 600 nm (au-delà de l'absorption de la porphyrine) suffit à générer un photocourant : les deux sources de dégradation de la porphyrine observées en catalyse photochimique sont donc *a priori* écartées. L'article de Pickett et coll. concernant Fe**TPP**,²⁶ paru pendant notre travail de développement d'une cellule permettant cette étude, a démontré le bien-fondé de ce raisonnement.

Notre objectif est donc d'étudier et de comparer entre elles, ainsi qu'avec les travaux de la littérature, les propriétés photoélectrocatalytiques de Fe**TPP**, Fe**TDHPP** et Fe**DF₅DDHPP**. Pour cela, nous avons mis au point un protocole et une cellule décrits dans les sections I-9 et III-2 du chapitre IV.

En parallèle, nous avons également abordé une autre approche, dite de spectroélectrochimie : dans un premier temps, la porphyrine est générée dans son état Fe^I en appliquant un potentiel fixé (déterminé par CV), puis dans un second temps, l'état Fe⁰ est formé photochimiquement afin de réaliser la réduction de CO₂. La raison est qu'une des limites de l'approche photochimique homogène est la très faible efficacité globale des réductions successives menant à l'espèce

^h 1 eV = 1240 nm.

catalytiquement active. Cette approche « 2/3 : 1/3 » (deux réductions par électrochimie, la dernière par photochimie) nous paraissait donc intéressante de ce point de vue.

Les résultats de ces deux approches, couplant photochimie et électrochimie, sont présentées dans les sections IV et V ci-dessous.

IV. Approche spectroélectrochimique

Les cellules utilisées et les protocoles suivis pour obtenir les résultats présentés dans cette section sont décrits dans les sections II-8 et III-1 du chapitre IV. Cette approche a été utilisée dans le but de réduire le nombre de réductions photoinduites nécessaires à la porphyrine pour atteindre sa forme active, en appliquant un potentiel fixe à une solution de porphyrine afin de former Fe^IP. La solution ainsi obtenue était ensuite irradiée, de façon à générer cet état actif, seul capable de réduire CO₂. Les résultats de ces expériences, réalisées sans et avec donneur sacrificiel d'électrons, sont présentées respectivement dans les sections IV-1 et IV-2 ci-dessous.

1) Essais de réduction à partir de Fe^IP sans TEA

Le voltammogramme de Fe^ITPP ayant servi à déterminer les potentiels de réduction à appliquer est représenté sur la figure III-16 ci-dessous :

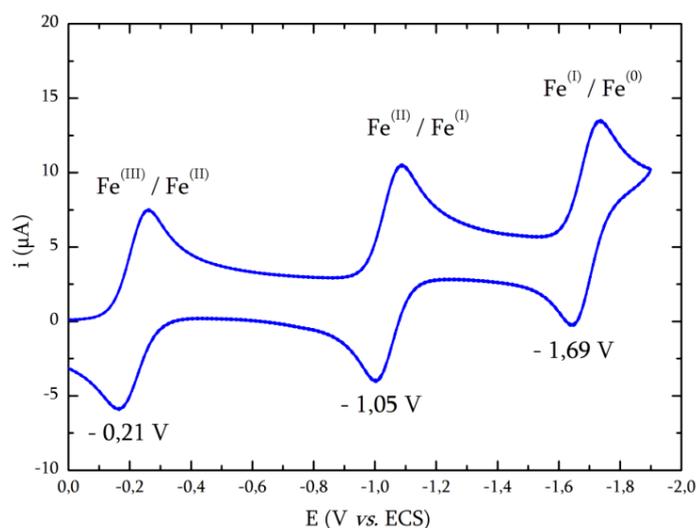


Figure III-16 : CV sur électrode de carbone vitreux de Fe^ITPPCl 1 mM dans le DMF avec ^tBu₄NPF₆ 0,1 M et saturé à l'argon ($v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$).²⁷

La TEA étant source d'acide fort dans la solution, elle provoque la dégradation de la porphyrine et génère une voie réactionnelle compétitive générant H₂. Nous avons donc d'abord réalisé la réduction de CO₂ à partir de Fe^ITPP sans TEA, la réduction de CO₂ devant alors être assurée par l'espèce excitée *Fe^ITPP. Un potentiel de - 1,5 V vs. ECS a donc été appliqué pendant 1 h sans

irradiation, puis maintenu tandis que la solution était soumise à une irradiation à travers le filtre en verre OS (*cf.* Chapitre II) pendant plusieurs heures. Le gaz du volume de tête a ensuite été analysé par GC. Aucun CO ni H₂ n'a été détecté.

2) Essais de réduction à partir de Fe^IP avec TEA

Nous avons ici utilisé Fe^ITDHPP du fait de ses meilleures performances observées en catalyses électrochimique et en photochimique. Le voltammogramme correspondant, ayant servi à déterminer les potentiels à appliquer, est représenté sur la figure III-17 ci-dessous :

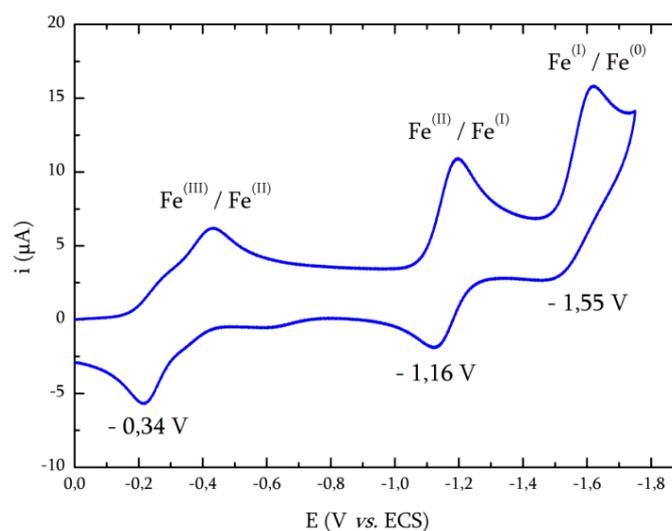


Figure III-17 : CV sur électrode de carbone vitreux de Fe^ITDHPPCl 1 mM dans le DMF avec tBu₄NPF₆ 0,1 M et saturé à l'argon ($v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$).²⁷

La même méthode que précédemment a été utilisée mais en présence de TEA, de façon à ce que le passage de Fe^ITDHPP à Fe⁰TDHPP soit plus efficace. Un potentiel de -1,5 V *vs.* ECS a été appliqué pendant 1 h, puis maintenu tandis que la cellule était irradiée pendant plusieurs heures. Les évolutions spectrales ont été suivies par UV-Vis et sont présentées sur la figure III-18 ci-dessous.

Les codes couleurs repris ici sont les mêmes que pour le chapitre II : bleu = Fe^{II}TPP, rouge = Fe^ITPP, vert = (CO)Fe^{II}TPP, auxquels on ajoutera orange = Fe⁰TPP.

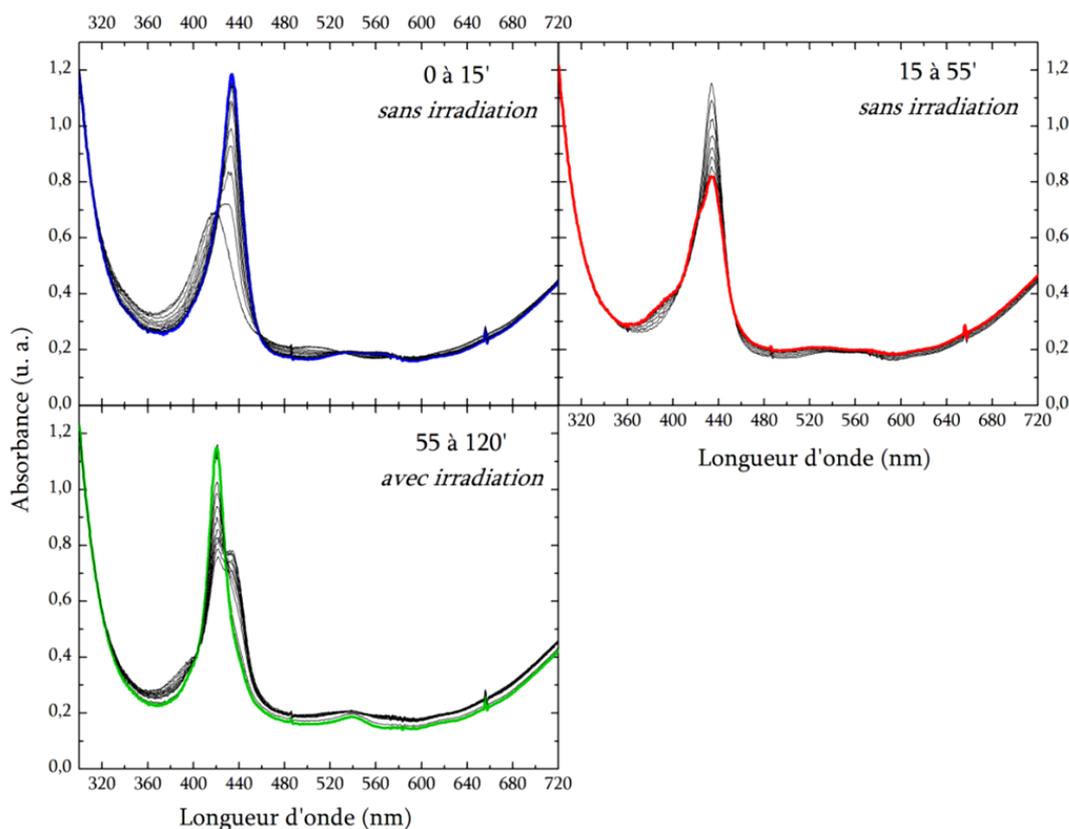


Figure III-18 : évolution spectrale d'une solution de FeTDHPPCl, $E_{app} = -1,5$ V vs. ECS, (haut) sans et (bas) avec irradiation. FeTDHPPCl $26 \mu\text{M}$, TEA $0,25$ M dans du DMF avec ${}^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1$ M et saturé en CO_2 .

On observe, en l'absence d'irradiation, la formation de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TDHPP}$ (432 nm) puis de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TDHPP}$ (393 nm) sous l'effet du potentiel appliqué. Une fois la solution mise sous irradiation, on observe la formation de $(\text{CO})\text{Fe}^{\text{III}}\text{TDHPP}$ (420 nm). En GC, aucun CO n'a été détecté et une quantité négligeable de H_2 ($\text{TON} < 1$) a été relevée.

Cette approche « $2/3 : 1/3$ » n'a donc pas permis la réduction de CO_2 par FeTTP ou FeTDHPP, en présence ou non de TEA. Cela est très certainement dû à la géométrie de la cellule : très peu de solution est en contact avec l'électrode de travail, donc la proportion de porphyrine sous forme active par rapport au volume total de la solution est très faible. Elle nous a néanmoins permis d'obtenir les spectres UV-Vis des porphyrines dans leurs états d'oxydation intermédiaires, comme décrit dans la section 3.

3) Caractérisation spectrale des espèces

En utilisant le montage de spectroélectrochimie, nous avons pu obtenir les spectres de FeTTPCl et FeTDHPPCl dans leurs degrés d'oxydation III, II, I et « 0 ». Les conversions en $\text{Fe}^{\text{I}}\text{P}$ et $\text{Fe}^{\text{0}}\text{P}$ ne sont pas totales, car ces degrés d'oxydation sont particulièrement instables, en particulier à

température ambiante (à laquelle ces mesures ont été réalisées), mais elles permettent néanmoins une assignation spectrale de ces différents états.

a) *FeTPP*

Les résultats obtenus avec *FeTPP* sont présentés sur la figure III-19 ci-dessous :

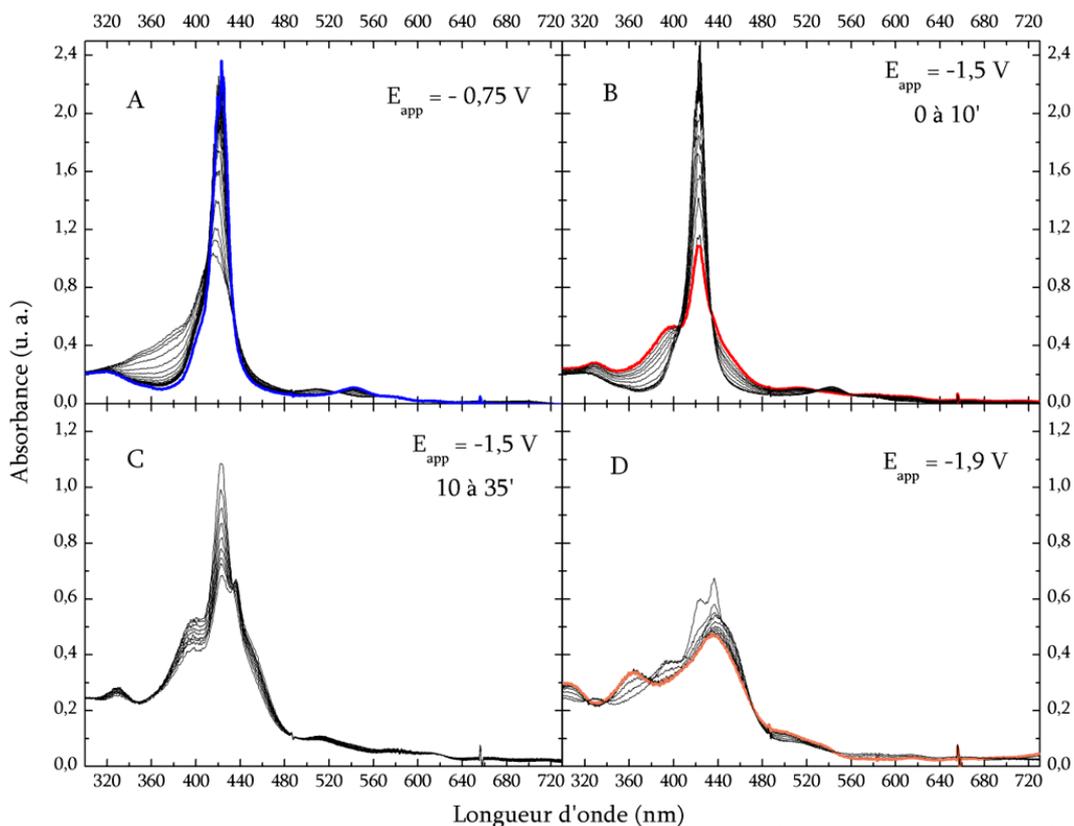


Figure III-19 : évolution spectrale d'une solution de *FeTPP* soumise à des potentiels de plus en plus négatifs. *FeTPP* 24 μ M dans du DMF avec t -Bu₄NPF₆ 0,1 M et saturé à l'argon.

Dans la fenêtre (A), le potentiel appliqué correspond au domaine de stabilité de *Fe^{III}TPP* et le spectre observé, qui présente des bandes à 420, 540 et 615 nm, est donc attribué à cette espèce. Remarquons qu'il est différent de celui que nous avons mis en évidence dans le chapitre II : cela est dû à l'absence de TEA, qui peut se ligander à la porphyrine et ainsi légèrement modifier la position des maxima d'absorption. Les bandes à 430, 570 et 610 nm, observées dans le chapitre II, sont donc caractéristiques de *Fe^{III}TPP* ligandée à une ou deux molécules de TEA. Si l'on considère la figure III-20 ci-dessous, réalisée en présence de TEA, on retrouve bien ces bandes :

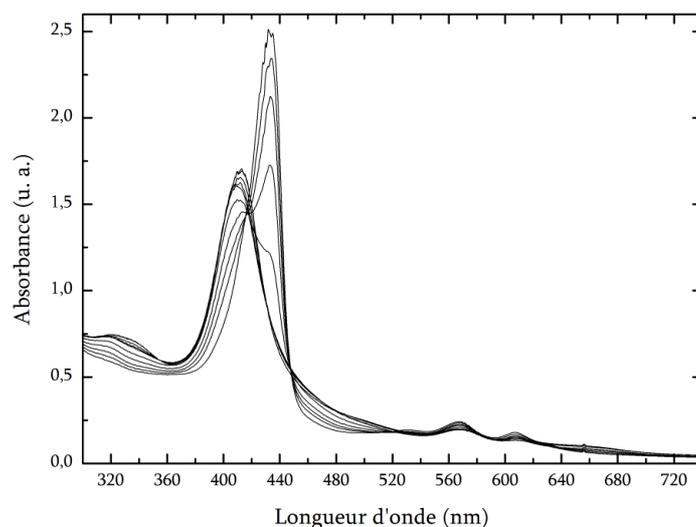


Figure III-20 : évolution spectrale d'une solution de FeTPPCl $20 \mu\text{M}$ et TEA $0,36 \text{ M}$ irradiée à travers un filtre BG40 dans du DMF saturé à l'argon.

Dans la fenêtre (B) de la figure III-19, le potentiel appliqué correspond au domaine de stabilité de $\text{Fe}^{\text{I}}\text{TPP}$, et les bandes observées sont celles caractéristiques de $\text{Fe}^{\text{I}}\text{TPP}$ (493 et 508 nm). On remarque que la conversion Fe^{II} vers Fe^{I} n'est pas totale et que les bandes caractéristiques de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ sont encore observées. Dans la fenêtre (C), le potentiel appliqué est le même mais sur un temps plus long, et on observe une diminution de l'intensité de la bande à 420 nm, pouvant correspondre à la disparition de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$. La diminution de la bande à 393 nm serait alors corrélée à celle-ci (effet de pied de bande), et non pas significative de la disparition de $\text{Fe}^{\text{I}}\text{TPP}$. Dans la fenêtre (D), le potentiel appliqué est censé permettre la formation de $\text{Fe}^{\text{0}}\text{TPP}$, et les bandes obtenues à 365 et 440 nm semblent indiquer une formation partielle de cette espèce, avec cependant des longueurs d'onde légèrement différentes de celles de la littérature (360 et 460 nm)²⁸⁻²⁹. Cela peut également être dû à une ligandation différente de la porphyrine. Cependant, ces résultats permettent de conclure que nous n'avons pas formellement observé l'espèce $\text{Fe}^{\text{0}}\text{TPP}$ lors des expériences d'irradiation continue présentées dans le chapitre II, sa courte durée de vie nous l'ayant déjà laissé à penser.

b) FeTDHPPCl

Les résultats obtenus avec FeTDHPP sans TEA sous argon (*cf.* Figure III-21) et avec TEA sous CO_2 (*cf.* Figure III-22) sont présentés ci-dessous :

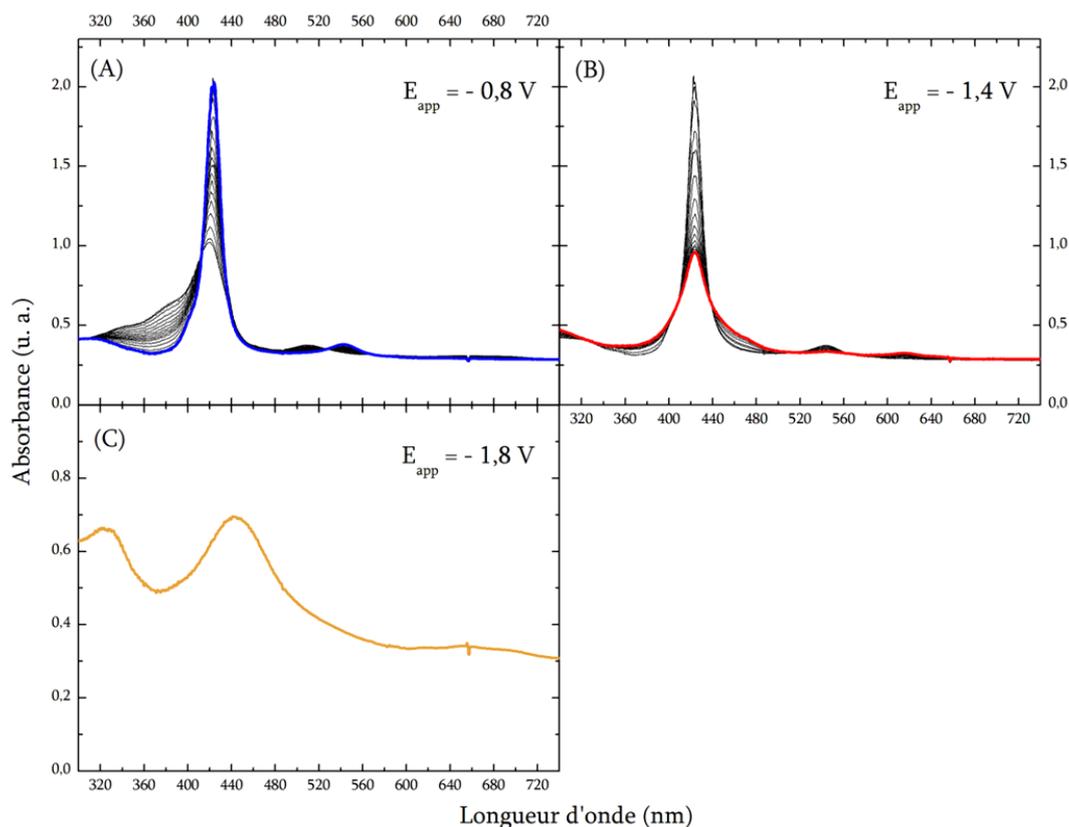


Figure III-21 : évolution spectrale d'une solution de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TDHPP}$ soumise à des potentiels de plus en plus négatifs. $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TDHPPCl}$ $28 \mu\text{M}$ dans du DMF avec $t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1 \text{ M}$ et saturé à l'argon.

On retrouve la même progression que pour $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}$: la fenêtre (A) montre le passage de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TDHPP}$ à $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TDHPP}$, et là encore les bandes caractéristiques sont sensiblement décalées (420 et 540 nm) par rapport à celles reportées dans le chapitre II. De la même manière que pour $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}$, une différence de ligandation en est certainement la cause, d'autant que la figure III-22, obtenue en présence de TEA, présente quant à elle des bandes pour $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ avec des maxima à 430, 570 et 610 nm. La fenêtre (B) montre une diminution de l'intensité de la bande à 420 nm, mais le suivi spectroscopique a été interrompu avant que l'on puisse observer les bandes caractéristiques de $\text{Fe}^{\text{I}}\text{TDHPP}$. Le dernier spectre, représenté dans la fenêtre (C), montre deux bandes ayant des maxima à 325 et 445 nm qui pourraient correspondre à $\text{Fe}^{\text{0}}\text{TDHPP}$.

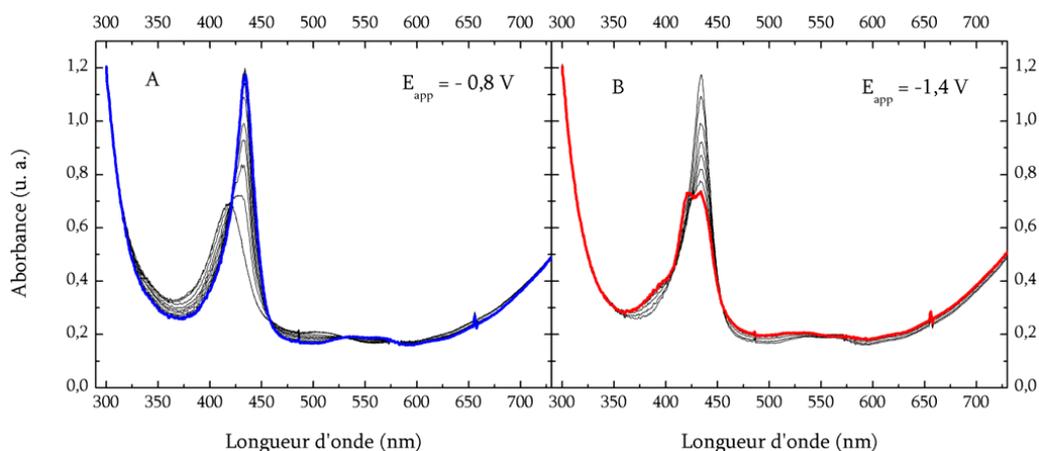


Figure III-22 : évolution spectrale d'une solution de Fe^{TDHPP} et TEA soumise à des potentiels de plus en plus négatifs. $\text{Fe}^{\text{TDHPPCl}}$ $28 \mu\text{M}$, TEA $0,36 \text{ M}$ dans du DMF avec ${}^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1 \text{ M}$ et saturé avec CO_2 .

L'évolution spectrale est comparable, si ce n'est que, du fait de la ligandation avec la TEA, les bandes caractéristiques de Fe^{TPP} sont à 430, 570 et 610 nm. La fenêtre (A) montre la formation de Fe^{TPP} , en accord avec le potentiel appliqué, et la fenêtre (B) montre la formation d'une petite quantité de Fe^{TDHPP} .

4) Conclusion

Cette approche spectroélectrochimique « 2/3 : 1/3 » ne nous a donc pas permis de parvenir à la réduction de CO_2 par Fe^{TPP} ou Fe^{TDHPP} en présence ou non de donneur sacrificiel d'électron, malgré l'avantage attendu de pouvoir réaliser deux étapes de réduction sur trois par voie électrochimique. En l'absence de TEA, la photoréduction de Fe^{TPP} en Fe^{TPP} est certainement trop peu efficace, et lorsque Fe^{TDHPP} avec de la TEA est utilisée, la géométrie de la cellule limite la quantité de Fe^{TDHPP} formée et donc celle de CO. Cependant, nous avons obtenu les spectres UV-Vis de ces deux porphyrines dans leur état fer (II), coordonnées ou non par la TEA, ainsi que ceux permettant, en l'état de nos travaux, de caractériser la formation de ces porphyrines à l'état fer (I) et fer ("0").

V. Approche photoélectrochimique

Les cellules utilisées et les protocoles suivis pour obtenir les résultats présentés dans cette section sont décrits dans les sections II-9 et III-2 du chapitre IV. On rappelle que pour l'ensemble des manipulations la puissance nominale de la lampe a été réglée à 150 W et l'irradiation sélectionnée par des filtres KG5 et RG610 (*cf.* Figures IV-2 et IV-3), résultant en une irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 610 nm. On rappelle également que dans ce système, la réoxydation de la surface de l'électrode de *p*-Si après traitement (dans un autre bâtiment) pose un

problème majeur. Cette réoxydation modifie les états de surface du SC et rend les manipulations moins reproductibles que pour d'autres systèmes (en photochimie ou électrochimie).

Cette approche, dont le principe est décrit dans la section I de ce chapitre, vise à coupler les approches photochimique et électrochimique en utilisant une *photocathode* en silicium dopé *p* (noté *p*-Si). Cette dernière génère des paires électrons-trous sous irradiation, constituant ainsi la source d'électrons, ce qui permet de ne pas utiliser de donneur sacrificiel d'électrons. De plus, puisque le domaine d'irradiation (partie rouge du visible) qui permet l'apparition d'un photocourant est bien moins énergétique que dans les conditions de catalyse photochimique (*cf.* Chapitre II), les deux sources identifiées de dégradation de la porphyrine sont dès lors absentes du *système photoélectrocatalytique* considéré ici.

1) Electrode connectée par une pince

Dans un premier temps, nous avons réalisé le contact ohmique entre la plaque de *p*-Si et le potentiostat simplement à l'aide d'une pince métallique. Ce dispositif est efficace d'un point de vue pratique, notamment pour la mise en place de la plaque après traitement. Les résultats les plus concluants obtenus avec cette méthode sont présentés sur la figure III-23 ci-dessous. On relève la présence de deux vagues, vers -0,45 et -0,6 V *vs.* ECS. Etant donné que la première vague ne montre pas d'évolution lorsque l'on passe de l'argon au CO₂, alors que l'intensité de la seconde vague augmente, nous avons attribué ces vagues au passage de Fe^{III}TPP à Fe^TTPP et de Fe^TTPP à Fe⁰TPP respectivement, la seconde étant (faiblement) catalytique.

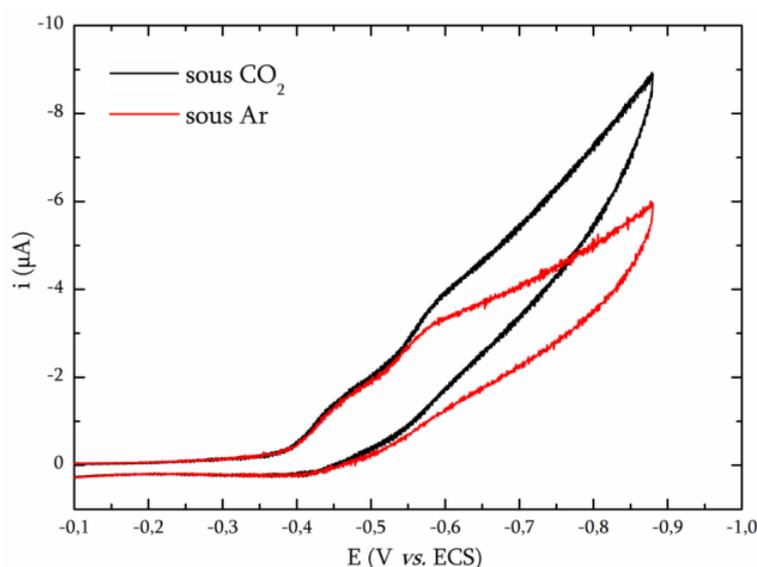


Figure III-23 : voltammogrammes de FeTPP/Cl sur *p*-Si ($S_{apparente} = 0,4 \text{ cm}^2$) : (rouge) sous Ar et (noir) sous CO₂.

FeTPP/Cl 50 µM dans un mélange ACN / DMF 95 : 5 en volume avec ^tBu₄NPF₆ 0,1 M.

Les densités de courant observées sont faibles mais la surface de l'électrode n'est que de 0,35 cm², et les potentiels auxquels se situent ces vagues sont remarquablement peu négatifs par rapport au potentiel de réduction observé en électrochimie dans les mêmes conditions, soit - 1,65 V vs. ECS. Néanmoins, le contact ohmique réalisé entre la pince et la plaque s'est avéré être intrinsèquement de mauvaise qualité, par la qualité peu conductrice du silicium et son contact avec la pince. Les mesures se sont montrées peu reproductibles, avec par exemple l'absence de vagues pour certaines expériences, comme sur la figure III-24 ci-dessous :

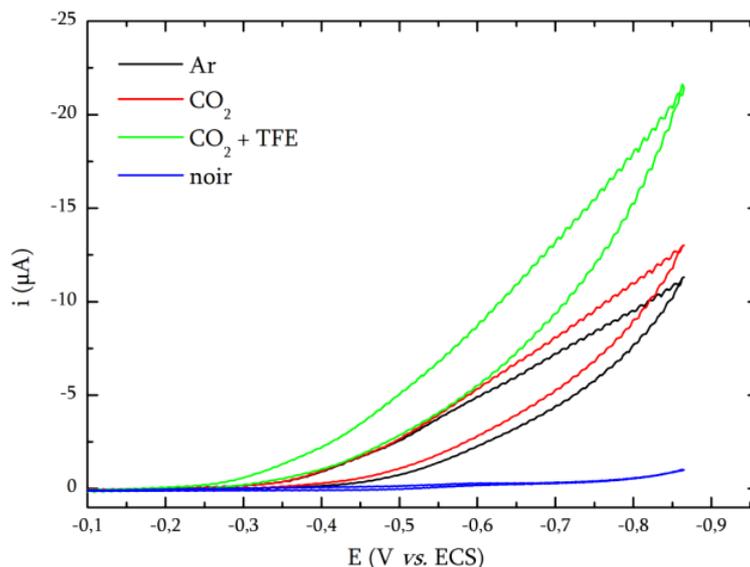


Figure III-24 : voltammogrammes de FeTPPCL sur p-Si ($S_{apparente} = 0,4 \text{ cm}^2$) : (noir) sous Ar, (rouge) sous CO₂, (vert) sous CO₂ avec 0,1 M de TFE et (bleu) sous CO₂ avec 0,1 M TFE sans irradiation. FeTPPCL 50 µM dans un mélange ACN / DMF 95 : 5 en volume avec ^tBu₄NPF₆ 0,1 M.

La différence de courant entre les voltammogrammes réalisés sous irradiation et à l'obscurité est remarquable, et les potentiels pour lesquels le courant augmente de manière significative sont peu négatifs par rapport à ceux en catalyse électrochimique. Cependant, l'absence de vague, et plus généralement le manque de reproductibilité rend l'interprétation des données difficile et peu fiable, notamment dans l'identification de l'espèce catalytique.

Des expériences d'électrolyse ont néanmoins été effectuées avec et sans acide faible (TFE) ajouté, dont les résultats sont dans la figure III-25 ci-dessous :

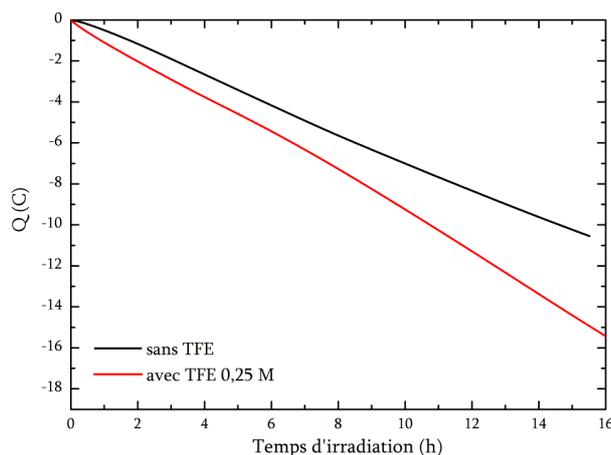


Figure III-25 : charge transférée en fonction du temps d'électrolyse pour une solution de FeTPPCL , (rouge) avec et (noir) sans TFE.

FeTPPCL 50 μM , dans un mélange ACN/DMF 95 : 5 en volume avec ${}^t\text{Bu}_4\text{NF}_6$ 0,1 M et saturé avec CO_2 .

La charge transférée est plus importante en présence de TFE, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en catalyse photochimique (*cf.* Chapitre II) et électrochimique.²⁷ Cette charge est dans le meilleur des cas de l'ordre de 17 C. Si l'on considère la charge Q_c nécessaire à la conversion de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}$ jusqu'à $\text{Fe}^{\text{I}}\text{P}$, on a :

$$Q_c = n_e \times F \times C \times V$$

où n_e est le nombre d'électrons nécessaires à la conversion, F est la constante de Faraday, C la concentration en porphyrine et V le volume de solution introduit dans la cellule. Ce calcul donne 1,3 C, soit une charge restante (Q_r) de 15,7 C correspondant à une autre réaction. Si l'on suppose que cette réaction est la réduction de CO_2 , que seul CO est formé et que la FE est de 100 %, alors le nombre de moles de CO créées est de $Q_r / 2F$, soit 6,9 μmol , correspondant à un TON(CO) de 8 mais restant inférieure à la limite de détection en GC.

Cependant, si l'on considère une électrolyse effectuée sur un « blanc », c'est-à-dire en présence de TFE mais sans porphyrine (*cf.* Figure III-26), on remarque que les charges transférées dans les deux cas sont comparables. Nous en avons déduit que cette charge est probablement due à la réduction de l'acide et non de CO_2 , bien qu'aucun H_2 n'ait été détecté, sans doute parce que les quantités produites sont là encore trop faibles. De plus, la charge transférée lors de l'électrolyse d'un « blanc » sans acide a été évaluée à 12 C, ce qui signifie que la réduction de O_2 (dû aux fuites de la cellule), de l'eau résiduelle ou du solvant interviennent également.

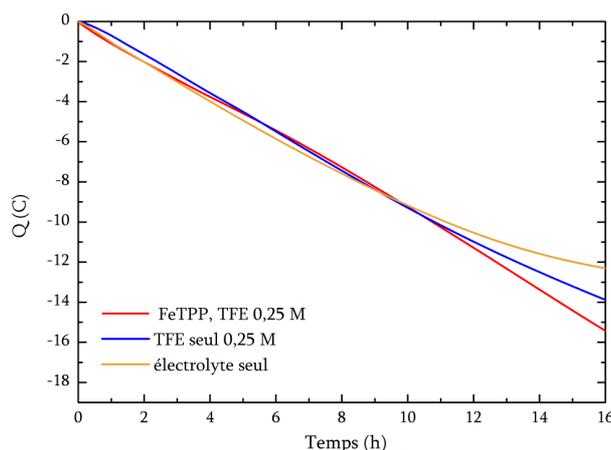


Figure III-26 : charge transférée pendant l'électrolyse d'une solution : (rouge) de FeTPP $50 \mu\text{M}$ avec TFE $0,25 \text{ M}$ et ${}^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1 \text{ M}$; (bleu) de TFE $0,25 \text{ M}$ avec ${}^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1 \text{ M}$; (orange) de ${}^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1 \text{ M}$ dans un mélange ACN / DMF 95 : 5 en volume saturé avec CO_2 .

Ces différentes constatations nous ont amené à modifier le montage expérimental : d'une part, pour limiter l'intrusion de gaz extérieur (O_2), les manipulations ont été effectuées sous flux de gaz, et d'autre part, le contact ohmique entre la plaque de p -Si et le fil de cuivre la reliant au potentiostat a été amélioré par l'utilisation d'une méthode de collage mêlant un eutectique Ga-In conducteur et une résine époxy à l'argent, conductrice également (*cf.* Chapitre IV section III-2).^{5,30}

2) Electrode connectée avec un eutectique Ga-In et une résine époxy à l'argent

Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés sur les figures III-27 (densité surfacique de courant, pleine échelle) et III-28 (densité de courant, zoom) ci-dessous :

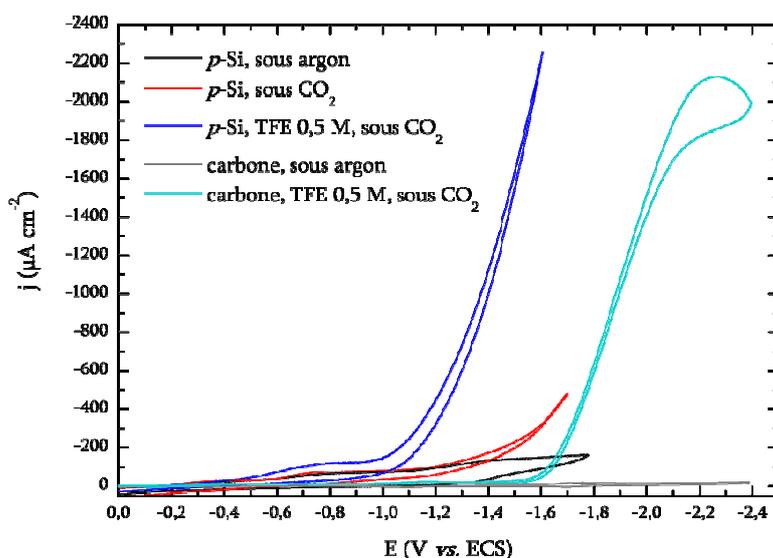


Figure III-27 : voltammogrammes de solutions de FeTPP $50 \mu\text{M}$ réalisés sur p -Si : (noir) sous argon, (rouge) sous CO_2 et (bleu) sous CO_2 avec TFE $0,5 \text{ M}$; sur carbone vitreux : (gris) sous argon et (cyan) sous CO_2 avec TFE $0,5 \text{ M}$, dans un mélange ACN / DMF 95 : 5 en volume avec ${}^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,07 \text{ M}$.

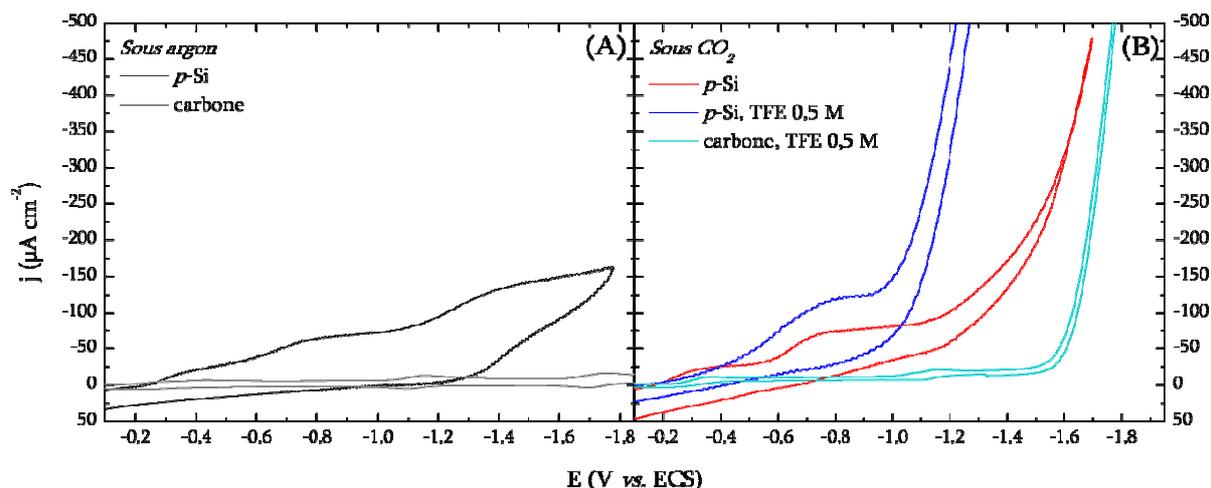


Figure III-28 : voltammogrammes de solutions de FeTPPCl $50 \mu\text{M}$ réalisés sur $p\text{-Si}$: (noir) sous argon, (rouge) sous CO_2 et (bleu) sous CO_2 avec TFE $0,5 \text{ M}$; sur carbone vitreux : (gris) sous argon et (cyan) sous CO_2 avec TFE $0,5 \text{ M}$, dans un mélange ACN / DMF $95 : 5$ en volume avec ${}^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,07 \text{ M}$.

Du fait de la rapide désactivation de la plaque de silicium, les voltammogrammes sous argon et sous CO_2 ont été mesurés lors de deux expériences différentes et non consécutivement. Par conséquent, certains paramètres peuvent varier légèrement, comme la concentration en porphyrine ou le volume de solution introduit dans la cellule (et donc la surface immergée de l'électrode). De plus, le potentiel de l'électrode de référence peut également varier de quelques mV ($\sim 5 \text{ mV}$) au cours de la manipulation. Afin de permettre une meilleure comparaison, nous avons donc normalisé les voltammogrammes à $1 \mu\text{A}$ au niveau de la vague à $-0,75 \text{ V vs. ECS}$ ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}$ à $\text{Fe}^{\text{I}}\text{P}$, voir plus bas) et les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-29 :

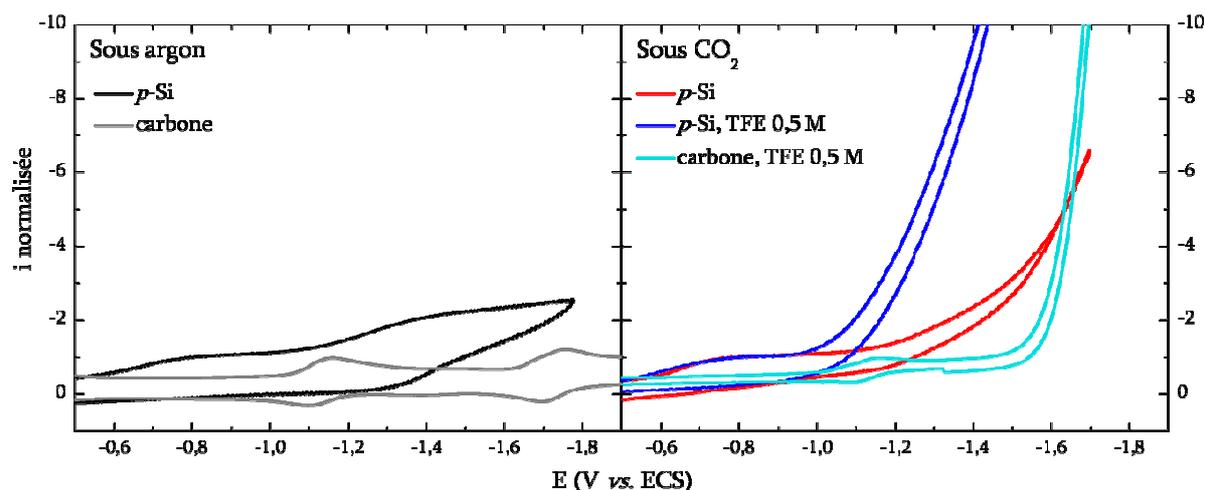


Figure III-29 : voltammogrammes normalisés de solutions de FeTPPCl $50 \mu\text{M}$ réalisés sur $p\text{-Si}$: (noir) sous argon, (rouge) sous CO_2 et (bleu) sous CO_2 avec TFE $0,5 \text{ M}$; sur carbone vitreux : (gris) sous argon et (cyan) sous CO_2 avec TFE $0,5 \text{ M}$, dans un mélange ACN / DMF $95 : 5$ en volume avec ${}^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,07 \text{ M}$.

En superposant l'ensemble des courbes, on obtient la figure III-30 :

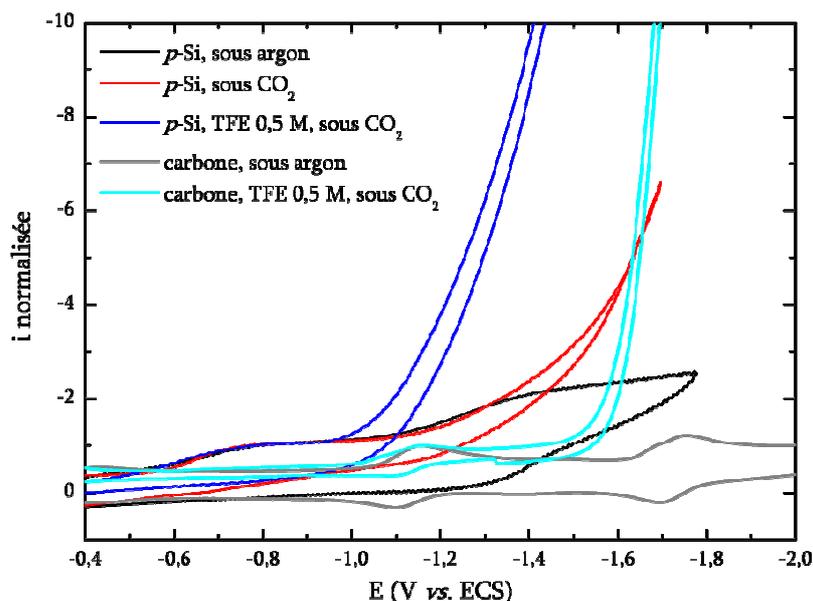


Figure III-30 : voltammogrammes normalisés de solutions de FeTPP $50 \mu\text{M}$ réalisés sur $p\text{-Si}$: (noir) sous argon, (rouge) sous CO_2 et (bleu) sous CO_2 avec TFE $0,5 \text{ M}$; sur carbone vitreux : (gris) sous argon et (cyan) sous CO_2 avec TFE $0,5 \text{ M}$ dans un mélange ACN / DMF $95 : 5$ en volume avec ${}^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,07 \text{ M}$.

Une fois normalisées, les vagues à $-0,75 \text{ V}$ des différents voltammogrammes réalisés sur $p\text{-Si}$ se superposent parfaitement, que la mesure ait été réalisée sous argon ou sous CO_2 , en l'absence ou en présence de TFE. En accord avec les études électrochimiques, ceci correspond donc à la vague de réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ en $\text{Fe}^{\text{I}}\text{TPP}$. Elle présente donc, dans nos conditions, un photovoltage d'environ $+350 \text{ mV}$ par rapport au potentiel mesuré sur électrode de carbone.

La seconde vague, à un potentiel plus négatif, a alors été attribuée à la réduction de $\text{Fe}^{\text{I}}\text{TPP}$ en $\text{Fe}^{\text{0}}\text{TPP}$ (sous argon), d'autant plus qu'elle acquiert un profil catalytique sous CO_2 , encore accru en présence TFE. Ceci est donc la marque d'une réduction catalytique de CO_2 par la porphyrine dans son état $\text{Fe}(0)$. Pour confirmer cette attribution, nous pouvons avancer plusieurs arguments :

- si on considère le voltammogramme obtenu sur $p\text{-Si}$ sous argon (en noir), on remarque que la première et la deuxième vague sont de même intensité, ce qui est en accord avec l'absence de catalyse sous argon observée en électrochimie. En comparant avec le voltammogramme réalisé sous argon sur carbone (en gris), on note là encore un photovoltage de 350 mV , ce qui est cohérent car le photovoltage ne dépend normalement pas (ou peu)⁵ de la vague de réduction considérée ;

- la comparaison des trois voltammogrammes réalisés sur *p*-Si donne là encore des résultats cohérents : celui réalisé sous CO₂ sans acide (rouge) montre une faible augmentation de l'intensité de pic pour la deuxième vague, alors que celui réalisé en présence de 0,5 M de TFE (bleu) montre une augmentation importante de l'intensité pour un potentiel moins négatif de 260 mV environ. Ce résultat est en accord avec les observations faites en catalyse électrochimique et dans la littérature.²⁶

La comparaison entre les voltammogrammes réalisés en présence de TFE 0,5 M et sous CO₂ sur *p*-Si (bleu) et sur carbone (cyan), montre la présence d'un *photovoltage* remarquable, de l'ordre de + 450 mV au niveau du pied de vague. Cette valeur est différente de celle observée sous argon, mais ces mesures ont été effectuées sans compensation de la chute ohmique. Or, si celle-ci semble avoir peu d'influence sur les mesures réalisées sur *p*-Si,ⁱ elle peut sensiblement en avoir sur les voltammogrammes mesurés sur carbone. On peut alors penser que la vague catalytique observée sur carbone se produit en réalité à des potentiels un peu moins négatifs et que la valeur du photovoltage est en réalité plus proche de celle observée sous argon, soit environ + 350 mV.

Le *photovoltage* observé est un peu plus faible que celui reporté dans la littérature (600 mV),²⁶ et les *photocourants* sont également plus faibles pour un potentiel donné. Par exemple, en prenant en compte le fait que seulement 0,2 cm² d'électrode est immergé (soit un facteur *f* égal à 5 entre la surface de la référence [26] et la nôtre), et que la concentration en porphyrine n'est que de ~ 50 μM (soit un facteur *g* égal à quatre), le courant obtenu à - 1,2 V *vs.* ECS est de 800 μA^j dans notre cas, contre 3000 μA dans la littérature.²⁶ Cependant, en prenant en compte la différence de photovoltage (350 contre 600 mV) et en se plaçant donc à un potentiel plus négatif de 250 mV dans notre cas, c'est-à-dire à - 1,45 V *vs.* ECS, le courant est cette fois de 2900 mV, donc tout à fait similaire. Cette différence de *photovoltage* est certainement liée à une dégradation de la plaque plus rapide dans notre cas que dans la référence [26], les cellules étant de conceptions très différentes (et à notre désavantage). Ces résultats sont néanmoins remarquables, et nous continuons d'approfondir ce travail dans le but de réaliser des photoélectrolyses et d'étendre l'étude aux autres porphyrines (FeTDHPP et FeDFsDDHPP).

ⁱ Constaté expérimentalement.

^j On a $i \times f \times g = 40 \times 5 \times 4 = 800 \mu\text{A}$, avec $i = 40 \mu\text{A}$ le courant mesuré expérimentalement à - 1,2 V *vs.* ECS (*cf.* Figure III-30), et *f* et *g* les facteurs définis dans le texte concernant la surface d'électrode et la concentration en catalyseur.

Pour compléter l'étude, un voltammogramme a été effectué sur une solution contenant 0,5 M de TFE mais sans porphyrine. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux obtenus en présence de porphyrine et sont présentés sur la figure III-31 ci-dessous. On observe l'apparition d'un courant relativement important mais à un potentiel plus négatif qu'en présence de porphyrine, correspondant probablement à la réduction directe du CO₂.

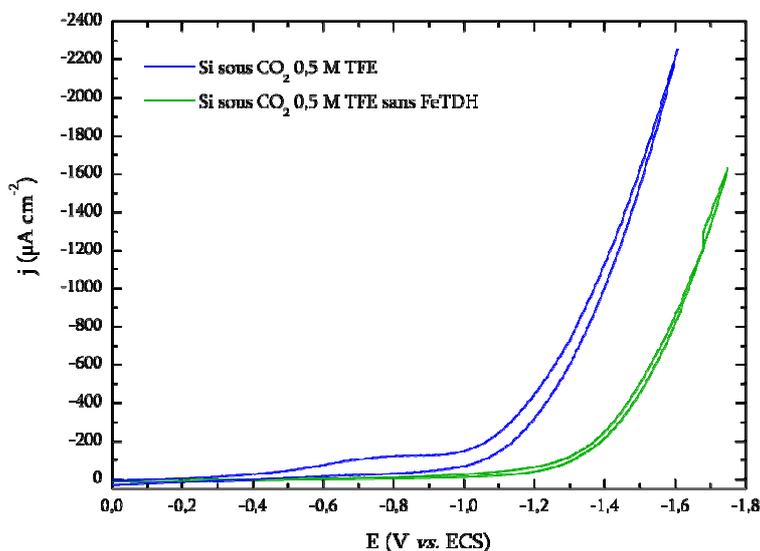


Figure III-30 : voltammogrammes réalisés sur *p*-Si illuminé ($S = 0,15 \text{ cm}^2$) de solutions contenant 0,5 M de TFE et 0,07 M de $t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ dans un mélange ACN / DMF 95 :5 saturé en CO₂ (bleu) en présence de 50 μM de FeTPP et (vert) en l'absence de porphyrine.

Par ailleurs, le manque de stabilité des électrodes en *p*-Si est une limitation importante de ce système, aussi nous travaillons actuellement sur d'autres types de SC, plus stables et ne nécessitant pas de pré-traitement contraignant. La stratégie qui sera suivie est présentée ci-dessous.

3) Perspectives

La principale limitation des électrodes en *p*-Si est leur sensibilité importante au dioxygène. Par conséquent, nous nous sommes tournés vers l'utilisation de SC composés d'*oxydes métalliques*, chimiquement plus stables et qui ne demandent pas de traitement particulier avant d'être utilisés. Les photoélectrodes d'oxydes métalliques se présentent le plus souvent sous la forme de nanoparticules d'oxyde déposées sur une électrode. Ce type de matériau peut être utilisé comme catalyseur, dans une approche de *photoélectrocatalyse* (cf. Tableau III-1).³¹

Photocatalyst ^[b]	CO Conversion [%]	C [%] ^[c]	Production [$\mu\text{mol g}^{-1} \text{cat.}$]		
			H ₂	CO ₂	CH ₄ ^[d]
TiO ₂ ^[e]	3	0.1	260	650	4 (0.5)
NiO ^[e]	95	3.3	820	12 200	1700 (10.2)
CuO ^[e]	14	0.5	20	2900	270 (7.5)
Co ₃ O ₄ ^[e]	91	1.2	1000	12 300	600 (4.3)
Co ₂ O ₃ ^[e]	93	3.1	990	12 500	200 (1.3)
Fe ₃ O ₄ ^[e]	59	0.1	3620	8200	900 (9.8)
Fe ₂ O ₃ ^[e]	68	2.5	3760	10 400	20 (0.2)
NiO ^[f]	96	2.2	— ^[g]	11 240	8387 (39.1)
Fe ₃ O ₄ ^[f]	49	3.6	— ^[g]	6590	733 (7.1)
NiO ^[h]	99.5	1.8	— ^[g]	711	17 266 (87)
Fe ₃ O ₄ ^[h]	28	0.5	— ^[g]	943	580 (28.2)
NiO ^[i]	99.4	1.9	— ^[g]	450	20 799 (92)
NiO ^[j]	99.0	1.8	— ^[g]	87	16 030 (97)
NiO ^[k]	16	1.0	— ^[g]	1386	1379 (38.3)

Tableau III-1 : activité photocatalytique et pourcentage de H₂, CO et CH₄ formés pour des SC composés d'oxyde métallique.³¹

Cependant, les plus efficaces d'entre eux sont incompatibles avec une irradiation dans le domaine du visible. C'est pourquoi, afin de conserver les avantages que confère l'utilisation des porphyrines (meilleure sélectivité, baisse de la surtension) tout en gardant une irradiation dans le domaine du visible, l'approche considérée est là encore une approche de *catalyse photoélectrochimique moléculaire*, les catalyseurs moléculaires étant là encore des porphyrines de fer. Nous envisageons d'étudier à la fois l'approche *homogène*, avec la porphyrine en solution, et *hétérogène*, en greffant sur ces électrodes une porphyrine fonctionnalisée par un bras phosphonate. La synthèse de cette porphyrine est également en cours au laboratoire.^k

Le choix de l'oxyde a été dicté par des considérations prenant en compte la viabilité du système pour une utilisation à grande échelle : le métal doit être relativement peu cher, abondant et non toxique, le SC doit absorber dans le visible, de préférence en dehors du domaine d'absorption de la porphyrine, et la préparation et le traitement des électrodes doivent être les plus simples possibles. Les oxydes de cuivre I et II, Cu₂O (oxyde cuivreux ou cuprite) et CuO (oxyde cuivrique ou ténorite), constituent donc de bons candidats : leur gap est suffisamment faible pour permettre une absorption dans le domaine du visible (*cf.* Tableau III-2) et le cuivre est un métal abondant, non toxique et beaucoup moins cher que d'autres métaux utilisés aujourd'hui sous forme d'oxydes dans les électrolyseurs (TiO₂, RuO).

^k Travail de synthèse effectué par Antoine Maurin, doctorant en 1^{ère} année de l'équipe, que nous remercions chaleureusement.

SC	Gap E_g (eV)	Absorption
<i>p</i> -Cu ₂ O	2	$\lambda < 620$ nm
<i>p</i> -CuO	1,5	$\lambda < 880$ nm
<i>p</i> -Si	1,1	$\lambda < 1120$ nm

Tableau III-2 : valeurs des énergies de gap pour trois semi-conducteurs de type *p*.

De plus, la position des bandes de *p*-CuO et *p*-Cu₂O (pris isolés)³²⁻³⁴ laissent supposer qu'ils sont capables de réduire FeTPP, car leur VB est au même niveau que celle de *p*-Si, et leur CB est légèrement plus haute en énergie, donc plus basse en termes de potentiel électrochimique (*cf.* Figure III-31), ce qui leur permet *a priori* de réduire des molécules ayant un potentiel de réduction plus négatif qu'avec *p*-Si.

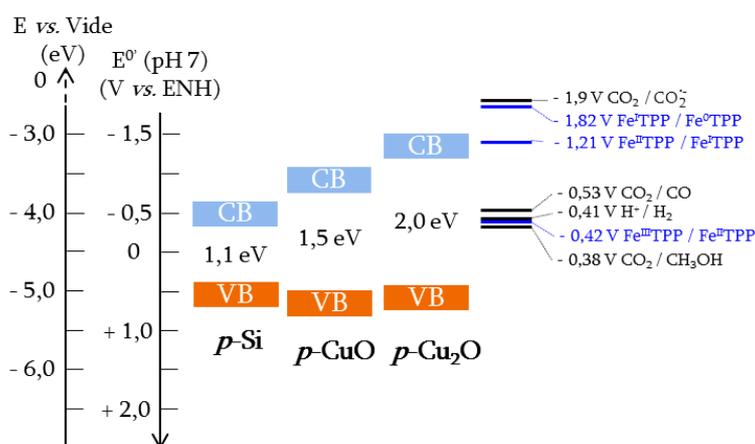


Figure III-32 : schéma présentant les positions relatives des bandes de *p*-Si, *p*-CuO et *p*-Cu₂O par rapport aux potentiels de réduction de CO₂, H⁺ et Fe^{III} TPP.

De plus, les propriétés optiques des oxydes CuO et Cu₂O peuvent être modulées en changeant la forme et/ou la taille des nanoparticules utilisées, donc en ajustant la méthode de préparation de la photoélectrode. De nombreuses méthodes chimiques et électrochimiques de synthèse et de dépôt de nanoparticules d'oxyde de cuivre existent dans la littérature,³⁵⁻³⁷ et des essais sont en cours au laboratoire pour préparer des électrodes composées de nanoparticules de CuO^l déposées sur des plaques en verres recouverte d'un film d'ITO^m ou FTOⁿ (conducteurs). Les premières approches mettent en œuvre des dépôts par « *dip coating* ». Ces électrodes présentent une porosité potentiellement importante, augmentant ainsi leur surface spécifique et permettant une

^l Nous nous sommes intéressés pour le moment plus particulièrement à l'utilisation de CuO car il présente une gamme d'absorption plus étendue que Cu₂O.

^m L'ITO (pour *indium tin oxide* ou oxyde d'indium dopé à l'étain) est un mélange d'oxyde d'indium (III) In₂O₃ et d'oxyde d'étain (IV) SnO₂ dans la proportion typique de 90 : 10 en pourcentage.

ⁿ FTO (pour *fluoride tin oxyde*) est de l'oxyde d'étain (IV) dopé au fluor.

interaction plus importante avec le catalyseur (greffé ou en solution) et donc une plus grande densité de courant.

VI. Conclusion

Malgré le manque de stabilité de la photocathode de *p*-Si, nous avons pu mettre en évidence, par voltammétrie cyclique, une augmentation significative du courant de la vague $\text{Fe}^{\text{TTPP}} / \text{Fe}^{\text{OTPP}}$, sous atmosphère de CO_2 et en présence de TFE, à des potentiels remarquablement peu négatifs. Cette augmentation du courant traduit une activité catalytique et nous permet de penser que la réduction catalytique du CO_2 par une approche photoélectrochimique moléculaire serait possible. Le fait qu'une partie de l'énergie nécessaire à la réaction de réduction de CO_2 soit d'origine lumineuse, et de surcroît dans le domaine visible, permettrait donc la réduction catalytique effective du CO_2 à des potentiels bien moins négatifs qu'avec une approche électrochimique, ce qui représenterait un gain global en énergie. L'autre avantage majeur de cette approche réside dans l'absence de donneur sacrificiel et dans l'irradiation à des longueurs d'ondes faiblement énergétiques, permettant d'épargner le catalyseur et ainsi espérer une durée de vie importante.

Il reste néanmoins à évaluer la sélectivité de la réduction par cette méthode et à l'appliquer à l'étude d'autres porphyrines. Par ailleurs, la dégradation rapide de la photocathode nous a également amenés à considérer l'utilisation d'autres SC, plus stables et moins contraignants dans les conditions de la catalyse : des études sont en cours dans l'équipe pour l'élaboration et l'utilisation de photoélectrodes à base d'oxydes de cuivre dans des systèmes de catalyse photoélectrochimique moléculaire, homogène ou hétérogène.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Reiss, H., The Fermi level and the redox potential. *J. Phys. Chem.* **89** (18), 3783-3791, **1985**.
- (2) Nozik, A. J.; Memming, R., Physical Chemistry of Semiconductor–Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem.* **100** (31), 13061-13078, **1996**.
- (3) Vasy, M. N. K. I., Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry. Aspect Eds: **1990**.
- (4) Krishnan, R., Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. In *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2007**.
- (5) Kumar, B.; Smieja, J. M.; Kubiak, C. P., Photoreduction of CO₂ on p-type Silicon Using Re(bipy-Bu^t)(CO)₃Cl: Photovoltages Exceeding 600 mV for the Selective Reduction of CO₂ to CO. *J. Phys. Chem. C* **114** (33), 14220-14223, **2010**.
- (6) Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A.; Kubiak, C. P., Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63** (1), 541-569, **2012**.
- (7) Halmann, M., Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cell. *Nature* **275**, 115-116, **1978**.
- (8) Inoue, T.; Fujishima, A.; Konishi, S.; Honda, K., Photoelectroreduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature* **277**, 637-638, **1979**.
- (9) Junfu, L.; Baozhu, C., Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide on a p⁺/p-Si photocathode in aqueous electrolyte. *J. Electroanal. Chem.* **324** (1-2), 191-200, **1992**.
- (10) Sears, W. M.; Morrison, S. R., Carbon dioxide reduction on gallium arsenide electrodes. *J. Phys. Chem.* **89** (15), 3295-3298, **1985**.
- (11) Park, S.-M.; Barber, M. E., Thermodynamic stabilities of semiconductor electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **99**, 67-75, **1979**.
- (12) Kaneco, S.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Ohta, K., Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ in LiOH/methanol-modified p-InP electrodes. *Applied Cat. B* **64**, 139-145, **2006**.
- (13) Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A., A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *J. Electroanal. Chem.* **594** (1), 1-19, **2006**.
- (14) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R., Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or Ru(bipy)₃²⁺-CO₂⁺ combinations as homogeneous catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (9), 536-538, **1983**.
- (15) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by Re(bipy)(CO)₃Cl (bipy = 2,2'-bipyridine). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (6), 328-330, **1984**.
- (16) Cabrera, C. R.; Abruna, H. D., Electrocatalysis of CO₂ reduction at surface modified metallic and semiconducting electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **209**, 101-107, **1986**.
- (17) Sato, S.; Morikawa, T.; Saeki, S.; Kajino, T.; Motohiro, T., Visible-Light-Induced Selective CO₂ Reduction Utilizing a Ruthenium Complex Electrocatalyst Linked to a p-Type Nitrogen-Doped Ta₂O₅ Semiconductor. *Angew. Chem., Int. Ed.* **49** (30), 5101-5105, **2010**.
- (18) Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Ziessel, R.; Zsoldos, D., Electroreduction of CO₂ catalyzed by polymeric [Ru(bpy)(CO)₂]_n films in aqueous media: Parameters influencing the reaction selectivity. *J. Electroanal. Chem.* **444** (2), 253-260, **1998**.
- (19) Arai, T.; Sato, S.; Uemura, K.; Morikawa, T.; Kajino, T.; Motohiro, T., Photoelectrochemical reduction of CO₂ in water under visible-light irradiation by a p-type InP photocathode modified with an electropolymerized ruthenium complex. *Chem. Commun.* **46** (37), 6944-6946, **2010**.

- (20) 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.* 133 (39), 15240-15243, **2011**.
- (21) Arai, T.; Tajima, S.; Sato, S.; Uemura, K.; Morikawa, T.; Kajino, T., Selective CO₂ conversion to formate in water using a CZTS photocathode modified with a ruthenium complex polymer. *Chem. Commun.* 47 (47), 12664-12666, **2011**.
- (22) Bradley, M. G.; Tysak, T., p-Type silicon based photoelectrochemical cells for optical energy conversion: Electrochemistry of tetra-azomacrocyclic metal complexes at illuminated. *J. Electroanal. Chem.* 135 (1), 153-157, **1982**.
- (23) Bradley, M. G.; Tysak, T.; Graves, D. J.; Viachiopoulos, N. A., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide at illuminated p-type silicon semiconducting electrodes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (7), 349-350, **1983**.
- (24) Beley, M.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; Petit, J.-P.; Chartier, P., Photoassisted electro-reduction of CO₂ on p-GaAs in the presence of Ni cyclam²⁺. *J. Electroanal. Chem.* 206, 333-339, **1986**.
- (25) Petit, J.-P.; chartier, P.; Beley, M.; Deville, J.-P., Molecular catalysts in photoelectrochemical cells. Study of an efficient system for the selective photoelectroreduction of CO₂: p-GaP or p-GaAs / Ni(cyclam)²⁺, aqueous medium. *J. Electroanal. Chem.* 269, 267-281, **1989**.
- (26) Alenezi, K.; Ibrahim, S. K.; Li, P.; Pickett, C. J., Solar Fuels: Photoelectrosynthesis of CO from CO₂ at p-Type Si using Fe Porphyrin Electrocatalysts. *Chem. Eur. J.* 19 (40), 13522-13527, **2013**.
- (27) Passard, G. Transfert couplé électron-proton et rupture de liaison dans les processus électrocatalytiques. Etude mécanistique de la rupture de liaison C-O dans la catalyse de réduction électrochimique du CO₂ en CO par des porphyrines de fer et de la liaison C-M dans la catalyse de réduction d'une porphyrine de cobalt activée. Université Paris Diderot, Paris, **2014**.
- (28) Jones, S. E.; Srivatsa, G. S.; Sawyer, D. T.; Traylor, T. G.; Mincey, T. C., Redox chemistry of iron tetraphenylporphyrin imidazolate-chelated protoheme, and of their iron(II)-superoxide adducts in dimethyl sulfoxide. *Inorg. Chem.* 22 (26), 3903-3910, **1983**.
- (29) Anxolabehere-Mallart, E. Influences supramoléculaires sur la réaction redox Fe^(I)/Fe⁽⁰⁾ (ou Fe⁽⁰⁾ ?) dans les porphyrines de fer. Université Paris Diderot, Paris, **1991**.
- (30) Switzer, J. A. Heterojunction photovoltaic device. **1985**.
- (31) Sastre, F.; Corma, A.; García, H., Visible-Light Photocatalytic Conversion of Carbon Monoxide to Methane by Nickel(II) Oxide. *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (49), 12983-12987, **2013**.
- (32) Ghijsen, J.; Tjeng, L. H.; van Elp, J.; Eskes, H.; Westerink, J.; Sawatzky, G. A., Electronic structure of Cu₂O and CuO. *Phys. Rev. B* 38 (16), 11322-11330, **1988**.
- (33) Yoon, K. H.; Choi, W. J.; Kang, D. H., Photoelectrochemical properties of copper oxide thin films coated on an n-Si substrate. *Thin Solid Films* 372 (1-2), 250-256, **2000**.
- (34) Nair, M. T. S.; Guerrero, L.; Arenas, O. L.; Nair, P. K., Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics. *Appl. Surf. Sci.* 150 (1-4), 143-151, **1999**.
- (35) Mageshwari, K.; Sathyamoorthy, R., Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 16 (2), 337-343, **2013**.
- (36) Bayansal, F.; Kahraman, S.; Cankaya, G.; Cetinkara, H. A.; Güder, H. S.; Cakmak, H. M., Growth of homogenous CuO nano-structured thin films by a simple solution method. *J. Alloy. Compd.* 509 (5), 2094-2098, **2011**.
- (37) Ray, S. C., Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 68 (34), 307-312, **2001**.

Chapitre IV - PARTIE EXPERIMENTALE

De nombreuses techniques expérimentales ont été employées au cours de cette étude. On trouvera dans ce chapitre un résumé du principe de chaque méthode expérimentale, les caractéristiques de chaque instrument et produit utilisé, ainsi que la description des protocoles expérimentaux mis en œuvre dans les chapitres II et III (combinant souvent plusieurs techniques et méthodes décrites ici).

I. Composés chimiques

1) Origine commerciale

La plupart des composés chimiques utilisés lors de cette étude proviennent des sociétés Sigma-Aldrich ou Fluka, et, sauf précision contraire (*cf.* section I-2), ont été utilisés dans la forme reçue. Les solides ont été conservés (lorsque le conditionnement le permettait) sous cloche à vide munie de gel de silice pour limiter leur hydratation pendant le temps de stockage.

Les solvants non deutérés (acétonitrile ACN, diméthylformamide DMF) ont été achetés purs à 99,8 % chez Sigma-Aldrich ou Alfa Aesar, conservés sur tamis moléculaire et sous argon dans des bouteilles à septum, et utilisés sous la forme reçue sauf précision contraire. L'eau ultrapure provient d'une centrale de purification TKA MicroPure ; elle est filtrée sur membrane 0,2 μm en sortie. Sa conductivité varie en 0,055 et 0,060 μS .

Tous les gaz (Argon, CO_2 , CO) proviennent de la société Air Liquide.

2) Purifications

a) Triéthylamine

La triéthylamine (TEA) provient de chez Sigma-Aldrich et a été distillée puis stockée sous argon et conservée au réfrigérateur. La température d'ébullition référencée est de 83 °C (sous pression atmosphérique), celle observée en tête de colonne lors de la récupération du distillat est de 82 ± 1 °C.

b) Formiate de sodium

Afin d'obtenir des courbes d'étalonnage fiables pour la chromatographie ionique (cf. section II-5), le formiate de sodium utilisé pour les solutions étalons a été recristallisé dans l'eau ultrapure, séché sous vide puis conservé à l'étuve (100 °C) ou dans un dessiccateur.

3) Synthèse

Les synthèses des porphyrines présentées ci-dessous ont été réalisées au laboratoire par Samuel Drouet et Guillaume Passard. N'ayant pas été réalisés lors de cette thèse, les protocoles suivants sont donnés à titre indicatifs. Des protocoles et caractérisations plus précis seront donnés dans les publications à venir.

a) FeTDHPPCl

Le chlorure de 5,10,15,20-tétrakis(2',6'-dihydroxyphényl)-21H,23H-porphyrine de fer (III) (FeTDHPPCl) a été synthétisé au laboratoire selon le protocole décrit dans la littérature¹ et rappelé ci-dessous :

La 5,10,15,20-tétrakis(2',6'-diméthoxyphényl)-21H,23H-porphyrine (notée P1), dans laquelle les groupements hydroxyles sont protégés par des méthyles, est tout d'abord synthétisée à partir de 2',6'-diméthoxybenzaldéhyde (6,02 mmol) et de pyrrole (602 mmol) dans 600 mL de chloroforme. La solution est dégazée pendant 20 min puis BF₃OEt₂ (0,87 mmol) est ajouté grâce à une seringue. La solution est agitée sous argon, à l'obscurité et à température ambiante pendant 1 h 30, puis 4,51 mmol de DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone) sont ajoutées. La solution est alors agitée à reflux 1 h 30 de plus, puis laissée refroidir jusqu'à T_{amb}. 1 mL de TEA est ajouté pour neutraliser l'acide en excès. Le solvant est ensuite évaporé et le solide noir obtenu est purifié sur colonne (silice, dichlorométhane), donnant ainsi 290 mg de P1.

0,47 mmol de P1 est alors mise en solution dans 25 mL de dichlorométhane (CH₂Cl₂) anhydre à -20 °C. 4,68 mmol de BBr₃ sont ajoutées et la solution verte résultante est alors agitée pendant 12 h à T_{amb} et sous atmosphère inerte, puis placée dans un bain de glace. De l'acétate d'éthyle est ensuite ajouté et le mélange est lavé avec NaHCO₃. La phase organique est récupérée, lavée deux fois avec de l'eau et séchée avec du Na₂SO₄ anhydre. Le solvant est alors évaporé et le solide récupéré est purifié sur colonne (silice, méthanol / acétate d'éthyle 20 : 1). On obtient 300 mg de 5,10,15,20-tétrakis(2',6'-dihydroxyphényl)-21H,23H-porphyrine (notée P2).

Pour métaller cette dernière, une solution de méthanol anhydre contenant 0,27 mmol de P2, 4,85 mmol de FeBr₂ et 0,67 mmol de lutidine est chauffée à 50 °C et agitée pendant 3 h sous

atmosphère inerte. Après évaporation du méthanol, le solide obtenu est redissout dans de l'acétate d'éthyle, lavé avec HCl 1,2 M puis avec de l'eau jusqu'à ce que le pH soit neutre. Le solide obtenu est alors purifié sur colonne (silice, méthanol / acétate d'éthyle 1 : 1) pour donner 211 mg de FeTDHPPCl.

b) FeDF₅DDHPPCl

La synthèse du chlorure de 5,15-bis(2',6'-dihydroxy-phényl)-10,20-bis(pentafluorophényl)-porphyrine de fer (III) (FeDF₅DDHPPCl) a été élaborée au laboratoire, selon la même méthode que FeTDHPPCl mais à partir du 5-(pentafluorophényl)dipyrrométhane. Elle est décrite en détails dans la référence [2] et rappelée ci-dessous :

Une solution comprenant 8,1 mmol de pentafluorobenzaldéhyde dans 25 mL (0,375 mol) de pyrrole fraîchement distillé est dégazée à l'argon pendant 20 min, puis 0,81 mmol d'acide trifluoroacétique est ajoutée. La solution est ensuite agitée pendant 30 min à température ambiante, diluée avec 200 mL de CH₂Cl₂ et lavée avec 200 mL de NaOH 0,1 M. La phase organique est alors lavée avec de l'eau, séchée sur Na₂SO₄ et filtrée. L'évaporation du solvant donne un solide marron, purifié sur colonne (silice, hexane / acétate d'éthyle / triéthylamine, 80 : 20 : 1) puis par recristallisation (eau / éthanol, 90 : 10). On obtient 1,15 g de 5-(pentafluorophényl)-dipyrrométhane (poudre blanche).

A une solution contenant 3,20 mmol de 5-(pentafluorophényl)dipyrrométhane et 3,20 mmol 2,6-diméthoxybenzaldéhyde dans 320 mL de chloroforme anhydre (préalablement dégazé à l'argon pendant 20 min), on ajoute 1,21 mmol de BF₃OEt₂ avec une seringue. La solution est agitée sous argon, à l'obscurité et à température ambiante pendant 24 h, puis 2,4 mmol de DDQ sont ajoutées. La solution est alors agitée à T_{amb} 24 h de plus, et à nouveau 2,4 mmol de DDQ sont ajoutées. Elle est ensuite portée au reflux pendant 2 h 30, puis laissée refroidir jusqu'à T_{amb}. Le solvant est évaporé et le solide noir obtenu est purifié sur colonne (silice, dichlorométhane). On obtient ainsi 290 mg de 5,15-bis(2',6'-diméthoxyphényl)-10,20-bis(pentafluorophényl)-21H,23H-porphyrine (notée P1).

0,33 mmol de P1 est alors mise en solution dans 25 mL de dichlorométhane anhydre à - 20 °C. 3,3 mmol de BBr₃ sont ajoutées. La solution verte résultante est alors agitée pendant 12 h à T_{amb} et sous atmosphère inerte, puis placée dans un bain de glace. De l'acétate d'éthyle est ajouté et le mélange est lavé avec NaHCO₃ jusqu'à ce que la solution devienne pourpre. La phase organique est ensuite récupérée, lavée deux fois avec de l'eau et séchée avec du Na₂SO₄ anhydre. Le solvant est

alors évaporé et le solide purifié sur colonne (silice, dichlorométhane) pour donner la 5,15-bis(2',6'-dihydroxyphényl)-10,20-bis(pentafluorophényl)-21H,23H-porphyrine (notée P2).

Pour métalliser cette dernière, une solution de méthanol anhydre contenant 0,12 mmol de P2, 2,09 mmol de FeBr₂ anhydre et 0,29 mmol de lutidine est chauffée à 50 °C et agitée pendant 3 h sous atmosphère inerte. Après évaporation du méthanol, le solide obtenu est redissout dans de l'acétate d'éthyle, lavé avec HCl 1,2 M puis lavé avec de l'eau jusqu'à ce que le pH soit neutre. Le solide obtenu est alors purifié sur colonne (silice, méthanol / acétate d'éthyle 10 : 90) et récupéré après précipitation. On le dissout ensuite dans un petit volume de CH₂Cl₂, et une petite quantité de HCl concentré puis un volume important d'hexane sont ajoutés afin d'obtenir un solide marron, FeDF₅DDHPPCl.

II. Techniques expérimentales

1) Irradiation continue

a) Lampe d'irradiation

L'irradiation des échantillons a été réalisée à l'aide d'une lampe au xénon (Osram XBO 150W/1 OFR, short arc), sous alimentation stabilisée (Oriol Instruments 68805), montée sur un support équipé de miroir réflecteurs et d'une lentille convergente en sortie, et réglée à une puissance nominale de 120 ou 150 W. Le spectre typique d'une lampe au xénon sans génération d'ozone s'étend d'environ 250 à 1000 nm.

b) Filtres et matériaux optiques

Selon les cas, des filtres optiques (Schott ou Ealing) ou des matériaux optiques (Hellma) ont été utilisés afin de sélectionner les longueurs d'onde qui atteignent l'échantillon. Ci-dessous leur liste ainsi que leurs spectres en transmittance (*cf.* Figures IV-1 à IV-5) :

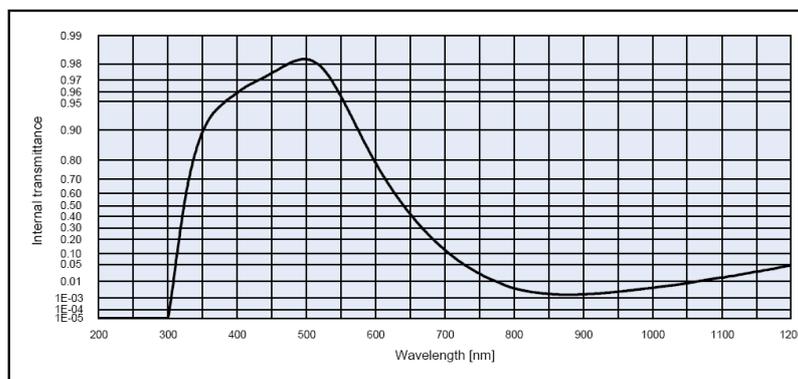


Figure IV-1 : spectre en transmittance du filtre BG40.

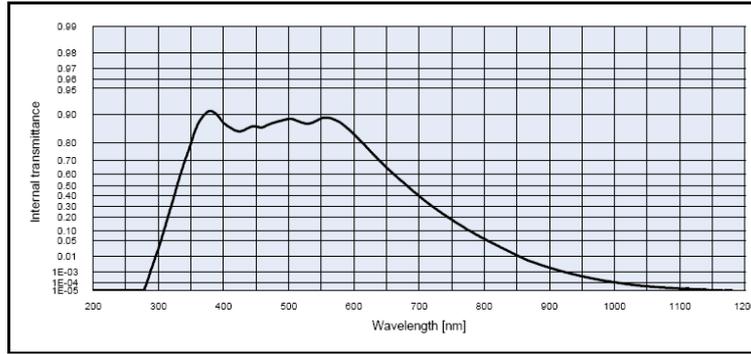


Figure IV-2 : spectre en transmittance du filtre KG5.

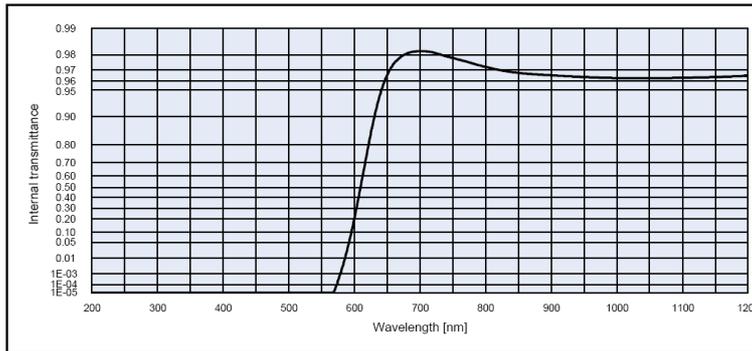


Figure IV-3 : spectre en transmittance du filtre RG610.

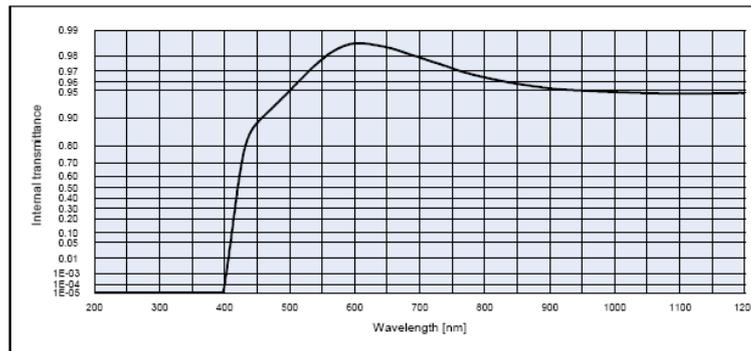


Figure IV-4 : spectre en transmittance du filtre GG420.

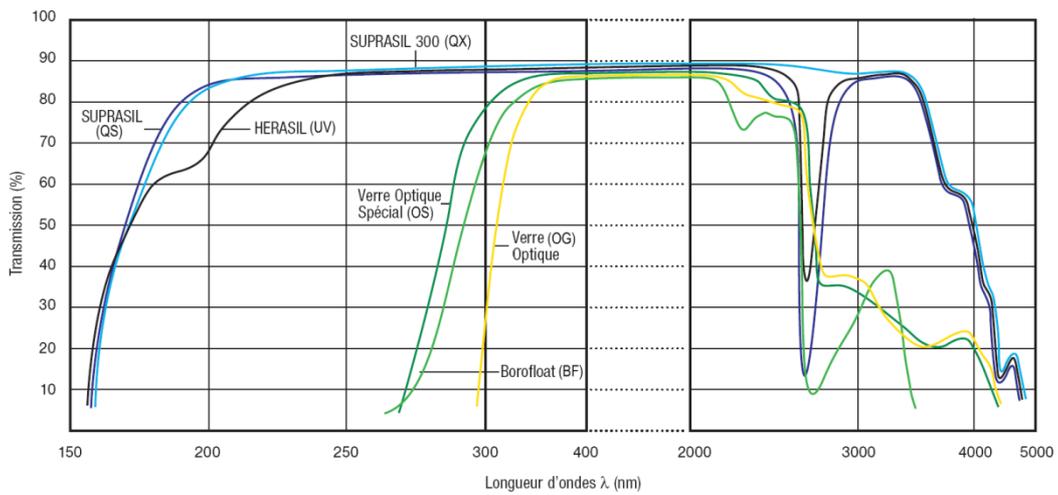


Figure IV-5 : spectres en transmittance des matériaux optiques utilisés, en particulier le verre optique spécial (OS) et le quartz Suprasil (QS).

2) Spectroscopie UV - Visible

a) Principe

- Principe général

La spectroscopie UV - Visible (UV - Vis) est une technique spectroscopique qui étudie l'interaction de photons de longueur d'onde comprise entre 200 et 800 nm (parfois jusqu'à 1200 nm par extension au proche infrarouge) avec des entités moléculaires. Le spectre UV-Vis d'une espèce chimique présente habituellement la variation de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

- Utilisation

Le spectre UV-Vis d'un complexe métallique (espèce étudiée ici) dépend de divers paramètres comme par exemple l'état d'oxydation de l'ion métallique ou sa sphère de coordination. Pour pouvoir réduire le dioxyde de carbone, les porphyrines de fer utilisées comme catalyseurs moléculaires passent *a priori* par quatre états d'oxydation du centre métallique différents (formellement = + III, + II, + I et 0) et leur sphère de coordination est susceptible de subir de nombreuses modifications (perte du ligand Cl^- , coordination de la TEA ou d'une molécule de solvant, d'une molécule de CO, etc.).

Pour le suivi temporel de la réaction étudiée, notre choix s'est donc logiquement porté vers cette méthode car, même si en pratique certains changements spectraux ne sont pas assez marqués pour être interprétés de manière non équivoque, d'autres nous apportent de précieuses informations sur les transformations de la porphyrine au cours de l'irradiation, notamment sur l'état d'oxydation du fer. Les réactions de catalyse photochimique ont donc dès que possible été suivies par spectroscopie UV - Vis.

b) Instrumentation

i. *Spectrophotomètre*

Le spectrophotomètre utilisé pour cette étude est un Analytik Jena Specord S600 à simple faisceau couplé au logiciel d'acquisition WinAspect.

ii. Echantillons

Le spectrophotomètre utilisé ne comportant qu'un seul faisceau, un « blanc » optique a donc été effectué avant toute mesure, dans une cellule de mêmes caractéristiques que celle contenant la solution étudiée. Ce blanc est effectué sur une solution préparée et irradiée de la même manière mais ne contenant pas de porphyrine.

iii. Cellules

Les cellules utilisées proviennent de chez Hellma (modèle 177.100F-QS), sont en quartz Suprasil (*cf.* Figure IV-5), et équipées d'un bouchon à vis muni d'un septum en caoutchouc (*cf.* Figure IV-6). Ces cellules ont un trajet optique de 1 cm, sauf pour les expériences de spectroélectrochimie (*cf.* Chapitre III, section IV) où des cellules particulières avec un trajet optique de 0,5 ou 2 mm, décrites dans la section 8, ont été utilisées.

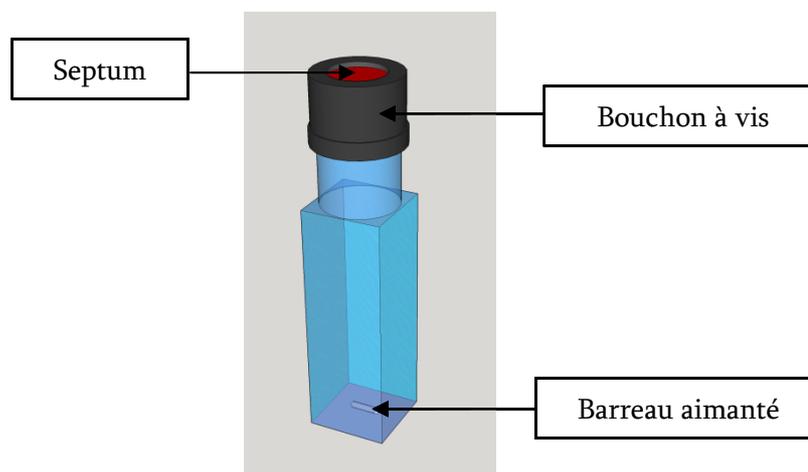


Figure IV-6 : schéma d'une cellule optique avec bouchon à vis et septum.

Pour les expériences dites d'irradiation longue (jusqu'à 50 h), une cellule avec un volume de tête plus grand a été conçue pour permettre des prélèvements réguliers. Sa description complète sera faite à la section III-1.

iv. Mesures

Les spectres d'absorption ont été, sauf mention contraire, mesurés entre 250 nm et 750 nm, avec une intégration de 25 ms et une accumulation de 50 mesures (pour réduire le rapport signal / bruit). Les mesures cinétiques ont été effectuées sur la même gamme de longueurs d'onde, avec un spectre relevé toutes les 10 s, une intégration de 25 ms et une accumulation de 25 mesures (afin de garder un temps d'acquisition plus court que l'intervalle entre deux mesures).

3) Spectroscopie infrarouge

a) Principe

- Principe général

Le principe est le même que pour les spectres UV-Vis, si ce n'est que la gamme de longueurs d'onde s'étend cette fois typiquement entre 1000 et 3000 nm. Cependant, on caractérise usuellement le rayonnement infrarouge par son nombre d'onde $\sigma = 1/(10^7 \lambda)$ (en cm^{-1}) plutôt que sa longueur d'onde, et on indique préférentiellement la transmittance $T = I_\sigma / I_{0,\sigma}$ (éventuellement en %) en fonction de σ . Là encore, $I_{0,\sigma}$ représente l'intensité mesurée pour l'échantillon de référence (« blanc »).

- Utilisation

Dans le cadre de notre étude, la spectroscopie IR a servi plus ponctuellement que la spectroscopie UV - Vis, et principalement pour vérifier la ligandation de CO sur $\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}$ grâce aux bandes caractéristiques des vibrations d'élongation asymétriques de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP-CO}$. Le but était à la fois de valider l'attribution de certaines bandes UV - Vis, mais aussi de caractériser, indirectement, la formation de CO lors de l'irradiation.

b) Instrumentation

i. *Spectrophotomètre*

Le spectrophotomètre utilisé est un Perkin Elmer Spectrum BX à transformée de Fourier, couplé au logiciel d'acquisition Spectrum.

ii. *Echantillons*

Le spectrophotomètre utilisé permet d'étudier aussi bien des échantillons solides, sous forme de pastille de KBr, ou liquides (comme dans notre cas), à l'aide d'une cellule Omni-Cell P/N 1800 provenant de chez Specac. Cette cellule se compose de deux plaques en KBr (donc n'absorbant pas dans la gamme étudiée) entre lesquelles se trouve un espace de 2 mm d'épaisseur. Un orifice de chaque côté permet d'introduire du liquide dans cet espace (*cf.* Figure IV-7). On utilise deux seringues en plastique à embout Luer (sans aiguille) insérées dans ces trous pour rincer puis remplir la cellule avec la solution étudiée, en prenant garde à ne pas introduire de bulle d'air.

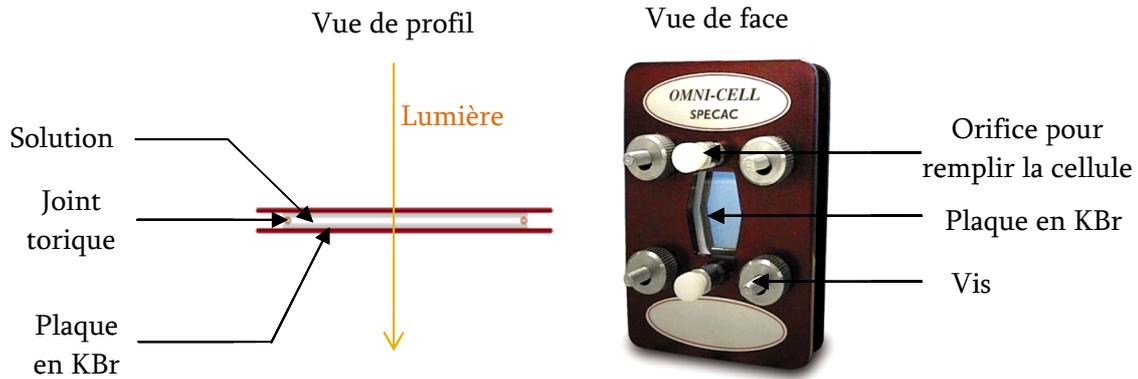


Figure IV-7 : photo et schéma de la cellule pour des échantillons IR liquides.

On place ensuite la cellule dans le porte-échantillon, de manière à ce que le faisceau lumineux traverse perpendiculairement les 2 mm de solution.

iii. Mesures

Les mesures ont été effectuées de 350 à 4000 cm^{-1} , avec une accumulation de 10 spectres. Là aussi, avant chaque spectre une mesure du « blanc » est effectuée dans la même cellule. Ce blanc est effectué sur une solution préparée et irradiée de la même manière mais ne contenant pas de porphyrine.

4) Chromatographie en phase gazeuse

a) Principe

- Principe général

La chromatographie en phase gazeuse (notée GC par la suite, pour « *gas chromatography* ») est une chromatographie d'adsorption (ou d'affinité) et constitue une méthode analytique. Les termes « d'adsorption » ou « d'affinité » signifient que la séparation des constituants est basée sur leur différence d'affinité entre une phase stationnaire (ici l'intérieur de la colonne) et une phase mobile, l'éluant (ou gaz vecteur), ici de l'argon. Le terme analytique signifie qu'elle est utilisée pour identifier les constituants d'un mélange, et non pour les séparer en vue d'une utilisation ultérieure.

Usuellement, la séparation se fait *via* des équilibres liquide-vapeur successifs, l'affinité des composés à séparer avec la phase fixe et leur température d'ébullition permettant de les discriminer. Dans notre cas, les constituants à séparer sont des gaz (CO , H_2 , O_2 , N_2 et CO_2), peu susceptibles de se condenser sur la phase stationnaire : il est donc probable que la phase stationnaire soit extrêmement poreuse et sépare les gaz *via* des phénomènes de physi- et chimi-

sorption dans ces pores. La nature et l'intensité des interactions étant sensiblement différentes pour chaque gaz, ces phénomènes « retiennent » plus ou moins les différents gaz, d'où une vitesse d'élution différente pour chacun et leur séparation à la fin de la colonne.

- Utilisation

En s'appuyant sur la littérature,³ un des produits attendus pour la réduction de CO₂ par notre système est le monoxyde de carbone CO, sans exclure la possibilité de produire également du dihydrogène H₂ (*via* la réaction de réduction des protons).⁴ La chromatographie en phase gazeuse se présentait donc comme la technique de choix pour l'analyse des produits de réduction. Le protocole de GC que nous avons utilisé (voir paragraphe b-iii ci-dessous) a donc été optimisé pour permettre la séparation de CO, O₂ et N₂ (air résiduel dans la cellule ou la seringue), H₂ et CO₂.

b) Instrumentation

i. Chromatographe

Le chromatographe utilisé est un modèle 7820A de chez Agilent Technologies, couplé au logiciel de pilotage et d'acquisition Chemstation. L'injecteur est dit « *split/splitless* », c'est-à-dire que l'on peut choisir d'injecter dans la colonne soit la totalité du gaz contenu dans la seringue, soit seulement une fraction. Le détecteur est un détecteur de type TCD (*Thermic Conductibility Detector* ou détecteur à conductibilité thermique) pour lequel le signal mesuré dépend de la différence de conductibilité thermique des produits détectés avec le gaz vecteur. Le gaz vecteur choisi est l'argon, afin de s'affranchir de son signal lors de l'analyse des échantillons (*cf.* paragraphe v ci-dessous pour la technique utilisée pour les prélèvements).

ii. Colonne

La colonne utilisée est une colonne capillaire CP - CarboPlot P7 (longueur 25 m, diamètre intérieur de 25 µm) de chez Agilent Technologies.

iii. Méthodes

Trois méthodes ont été utilisées au cours de cette étude. Dans les deux premières, l'injecteur était en mode *split* 1 : 2 (la moitié de l'échantillon seulement est injectée dans la colonne, pour éviter la saturation) et pour la dernière, le *split* était de 1 : 3. Dans les trois cas, la température de l'injecteur était fixée à 115 °C et celle du détecteur à 150 °C. La colonne a été utilisée en mode pression constante, avec une pression réglée à 0,5 bar (le flux dans la colonne dépendant alors de la température).

Deux méthodes ont été utilisées pour le four :

- La première (notée méthode 1 dans la suite) commence par une minute avec le four maintenu à 30 °C, puis une rampe en température (de 30 °C à 60 °C à raison de 5 °C par minute) est appliquée, et enfin le four est refroidi jusqu'à 30 °C (avec là aussi une pente de 5 °C min⁻¹). Avec cette méthode, H₂ est détecté après environ 4 min d'élution, O₂ et N₂ vers 5 min et CO vers 5,8 min. CO₂ est détecté beaucoup plus tard, autour de 15 min.
- La seconde (qui regroupe les méthodes notées 2 et 3) garde le four à une température constante de 30 °C, ce qui diminue légèrement la qualité de la séparation des pics de O₂ et N₂ (mais pas suffisamment pour que ces deux pics se confondent avec ceux de H₂ et CO). Cette méthode présente l'avantage de diminuer le temps d'attente entre deux injections. Avec cette méthode, H₂ est détecté vers 11,4 min, O₂ et N₂ vers 12 min et CO vers 15 min (CO₂ vers 80 min). On soupçonne également la colonne d'avoir été en partie bouchée au moment où cette méthode a été optimisée. Avec une colonne neuve et la même méthode (notée méthode 3 dans les tableaux IV-1 à IV-3 ci-après), H₂ est détecté vers 1,05 min, O₂ et N₂ vers 1,30 min et CO vers 1,45 min (CO₂ vers 7 min).

iv. Seringue d'injection

La seringue utilisée (*cf.* Figure IV-8) est une seringue de chez Hamilton (modèle 1725 RN) d'un volume de 250 µL, équipée d'une aiguille amovible perforée sur le côté de la pointe (Hamilton RN G22S), et non à son extrémité, pour éviter qu'elle ne se bouche lors du prélèvement à travers un septum et de la pâte siliconée (*cf.* section III-1).



Figure IV-8 : seringue utilisée pour les prélèvements gazeux.

v. Échantillons

Les échantillons injectés et analysés par GC étaient tous gazeux. Avant tout prélèvement, la seringue était remplie avec de l'argon ou du CO₂ et vidée, le tout plusieurs fois. Puis elle était maintenue pleine d'argon (ou de CO₂) en la piquant dans un support de caoutchouc afin d'être transportée jusqu'à proximité de la cellule. La seringue était ensuite vidée juste avant d'être introduite dans la cellule (à travers le septum) pour effectuer le prélèvement. Cependant, il restait nécessairement une faible quantité du gaz utilisé pour transporter la seringue, notamment dans

l'aiguille, ce qui explique le choix de l'argon comme gaz vecteur : si le gaz vecteur avait été différent, l'argon aurait été détecté comme les autres gaz, et son temps d'élution est très proche de celui de CO. En le prenant comme gaz vecteur, l'argon résiduel n'était pas détecté et ne gênait donc pas l'analyse du CO produit. Le prélèvement était ensuite effectué, puis la seringue repiquée dans le son support pour être transportée jusqu'à l'injecteur. L'injection était ensuite réalisée le plus rapidement et de la façon la plus fluide possible.

Les résultats typiques des analyses se présentent sous la forme suivante (cf. Figure IV-9) :

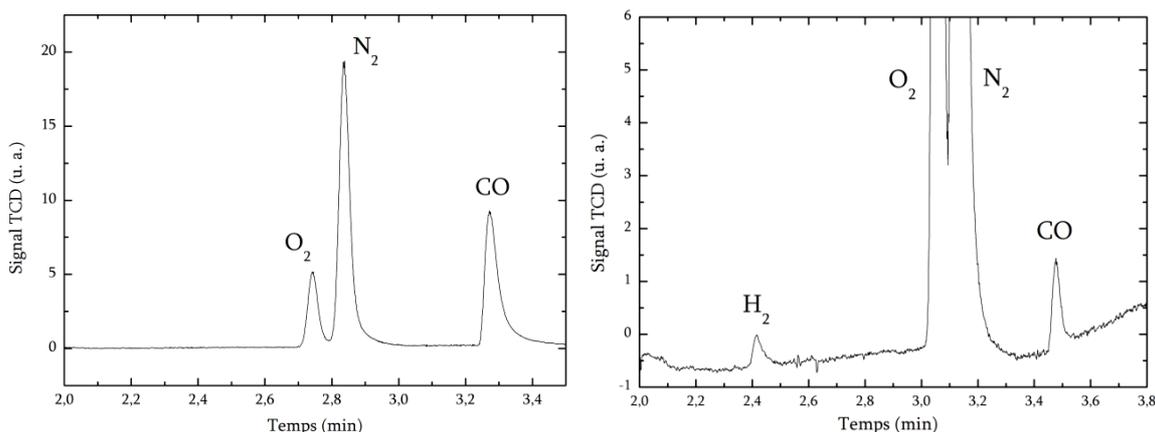


Figure IV-9 : exemples de chromatogrammes obtenus par GC : signal TCD = $f(t)$.

A gauche, un chromatogramme réalisé sur des quantités connues d'air et de CO injectées pour tester la méthode. A droite, un chromatogramme réalisé à la suite d'une expérience de catalyse photochimique.

En tirant la ligne de base sous les pics, on retire de ces chromatogrammes l'aire et la hauteur de chaque pic. Pour ensuite faire correspondre l'aire et la hauteur à la quantité de matière de gaz injectée, il faut auparavant établir des courbes de calibration. Celles-ci sont obtenues en injectant des quantités (volumes) connues de gaz et en relevant l'aire et/ou la hauteur obtenues en fonction du volume injecté. Une relation linéaire existe normalement entre les deux grandeurs, et l'équation de la courbe est obtenue avec un ajustement linéaire (en fixant l'ordonnée à l'origine égale à 0).

L'aire dépendant de la vitesse d'élution, de la température et de la pression, et donc de la méthode choisie, trois courbes d'étalonnage ont été réalisées lors de cette étude. Les pentes obtenues sont données dans les tableaux IV-1 à IV-3 ci-dessous.

Méthode	Pente aire = $f(V_{\text{injecté}})$	Pente hauteur = $f(V_{\text{injecté}})$	Coefficient de corrélation R^2
1	5,2	1,26	0,999
2	2,2	×	0,996
3	10	4,66	0,999

Tableau IV-1 : données des courbes de calibration de la GC pour CO.

Méthode	Pente aire = f (V injecté)	Pente hauteur = f (V injecté)	Coefficient de corrélation R ²
1	48,9	8,6	0,998
2	19,4	×	0,997
3	82,8	40,5	0,997

Tableau IV-2 : données des courbes de calibration de la GC pour H₂.

Méthode	Pente aire = f (V injecté)	Pente hauteur = f (V injecté)	Coefficient de corrélation R ²
1	×	×	×
2	×	×	×
3	10,47	×	0,996

Tableau IV-3 : données des courbes de calibration de la GC pour O₂ et N₂.

5) Chromatographie à échange d'ions

a) Principe

- Principe général

La chromatographie à échange d'ions (souvent appelée chromatographie ionique, et notée CI) est une technique chromatographique en phase liquide visant à séparer des ions. A cet effet, la phase stationnaire est constituée de groupements chargés, fixés de manière covalente sur un support inerte (bille ou matrice de polymère par exemple). La nature de ces groupements chargés varie selon les ions à séparer : ainsi, pour séparer des anions, on utilisera typiquement des groupements ammonium quaternaires -NR₃⁺ ou ammonium quaternaires d'alcool -N(OR)₃⁺, et pour séparer des cations, des groupements sulfonates -SO₃⁻. Avant analyse, ces groupements chargés retiennent (majoritairement par interactions électrostatiques) les ions de l'éluant, en concentration de l'ordre de 10⁻² à 10⁻³ mol L⁻¹, assurant la neutralité électrique de l'ensemble. Lorsqu'on injecte une solution à analyser, les ions contenus dans la solution s'échangent avec les ions de l'éluant et, par un équilibre dynamique, sont retenus plus ou moins longtemps selon leur affinité avec la phase stationnaire, permettant par là leur séparation.

Pour la détection des ions, plusieurs méthodes sont utilisées : par conductimétrie, par électrochimie (conductimétrie, coulométrie, ampèrométrie, polarographie, potentiométrie) et par spectroscopie UV - Vis. Le chromatographe que nous avons utilisé met en œuvre une détection par conductimétrie, aussi nous nous limiterons à la description de celle-ci. L'avantage de ce type de détection est qu'elle est simple à mettre en œuvre et particulièrement adaptée à la détection d'ions. Néanmoins, pour pouvoir détecter de faibles quantités des ions qui nous intéressent, il est nécessaire de neutraliser la conductivité due aux ions de l'éluant, en général en plus grande concentration. On utilise pour cela un suppresseur (*cf.* Figure IV-10 ci-dessous).

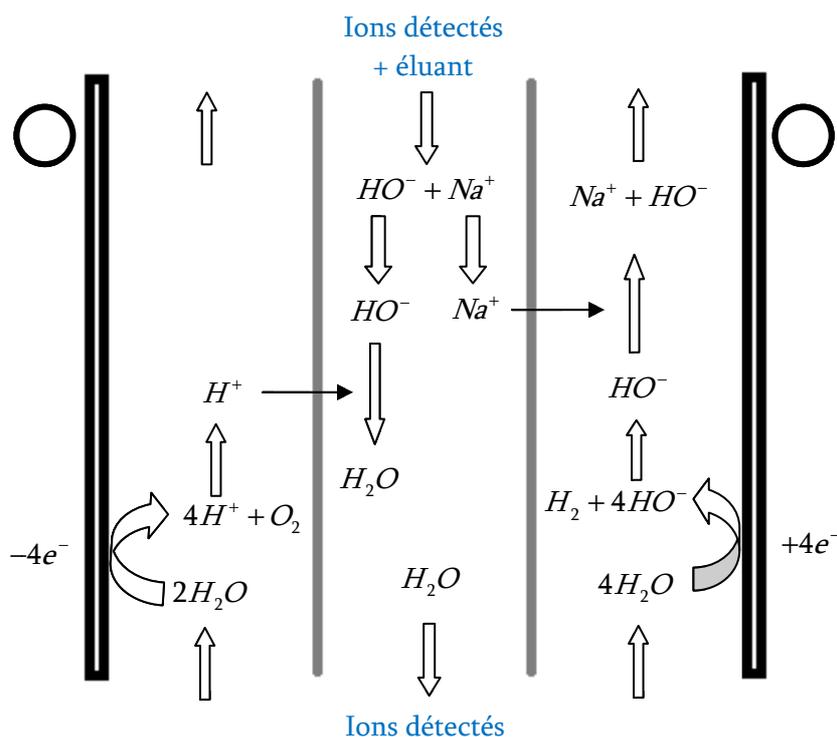


Figure IV-10 : schéma d'un suppresseur de chromatographie ionique.

- Utilisation

Dans cette étude, nous avons utilisé la chromatographie ionique pour détecter d'autres produits potentiels de la réduction du CO₂, en particulier les ions formiates HCOO⁻.

b) Instrumentation

i. *Chromatographes*

Deux chromatographes ont été utilisés : le premier est un modèle DX-100 et le second un modèle ICS-900, tous deux fabriqués par la société Dionex.

ii. *Colonnes et pré-colonnes*

Pour notre étude, plusieurs colonnes ont été utilisées, chacune avec un ou plusieurs éluants (adaptés à la phase stationnaire), afin de déterminer les meilleures conditions pour la séparation des ions qui nous intéressent :

- la colonne IonPac AS-10 (éluants testés : NaOH 80 et 50 mM), de 4 mm de diamètre et 250 mm de longueur, la phase fixe étant constituée de groupements ammoniums quaternaires d'alcool fixés sur des billes de 8,5 µm de diamètre ;

- les colonnes IonPac AS-4 (éluant : mélange Na_2CO_3 1,8 mM et NaHCO_3 1,7 mM) et IonPac AS-14 (éluant : mélange Na_2CO_3 3,5 mM et NaHCO_3 1,0 mM), toutes deux de 4 mm de diamètre et 200 mm de longueur, la phase fixe étant constituée de groupements ammoniums quaternaires fixés sur des billes de 9 μm de diamètre.

Avant chaque colonne est placée une pré-colonne (ou colonne de garde) qui sert à éviter la contamination de la colonne. Pour l'AS-10, la pré-colonne est une IonPac AG-10, tandis que pour l'AS-4 et l'AS-14, la pré-colonne est une IonPac AG-14.

iii. Boucle, détecteur, supprimeur

La boucle du modèle DX-100 fait 25 μL et le détecteur à conductivité est de type CD-20 (Dionex). Le supprimeur utilisé est un ASRS-300, de 4 mm, du même fabricant. Enfin, la boucle du modèle ICS-900 fait 200 μL , le détecteur est de type DS-5 et le supprimeur un ASRS-300, de 4 mm également.

iv. Contrôle logiciel

Le chromatographe DX-100 est piloté avec le logiciel Integral, tandis que le modèle ICS-900 est piloté avec le logiciel Chroméléon.

v. Choix du système

Les meilleures conditions de séparation ont été obtenues pour la colonne AS-10 montée sur le chromatographe DX-100 et avec un éluant de 50 mM en NaOH. La séparation des ions éthanoates et formiates est imparfaite en pied de pics, mais suffisante pour que l'aire du recouvrement soit négligeable : les ions éthanoates sont détectés vers 2,9 min et les ions formiates vers 3,2 min pour un débit de 1 mL min^{-1} . De plus, cette colonne supporte des échantillons préparés dans l'ACN ou le DMF (même 100 %). En comparaison, sur les autres colonnes, les formiates ne sont presque pas séparés des ions chlorures et sont très proches du pic d'injection (négatif), rendant peu fiable l'estimation de la concentration lorsque celle-ci est faible.

Dans la suite, on donnera donc, sauf précision contraire, la description du montage pour le couple colonne AS-10 / éluant NaOH 50 mM.

vi. Méthode expérimentale

Le débit est maintenu à 1 mL min^{-1} par réglage d'une molette sur la pompe. Avant chaque injection, la boucle est rincée avec de l'eau distillée (environ 2,5 mL), puis avec de la solution à

injecter. La solution est ensuite injectée à l'aide d'une seringue en plastique à embout Luer. Pour les échantillons contenant de la porphyrine, un filtre en PTFE de porosité 0,2 µM (VWR) est monté au bout de la seringue pour éviter toute contamination de la colonne. La seringue est laissée en place tant que la boucle d'injection est ouverte (position « injection » de la boucle) pour éviter l'introduction de bulles d'air.

vii. *Chromatogramme et courbe d'étalonnage*

Comme pour la chromatographie en phase gazeuse, on obtient à partir des chromatogrammes des informations en termes d'aire et de hauteur en tirant la ligne de base en dessous de chaque pic. Pour faire correspondre ces données à une concentration molaire, une courbe d'étalonnage est réalisée, et comme la conductivité de la solution dépend entre autre de la température et du degré de carbonatation de la solution de soude utilisée comme éluant, une nouvelle courbe d'étalonnage est réalisée chaque jour. On obtient alors, en ajustant par une droite, une relation linéaire entre la concentration dans l'échantillon injecté et l'aire et/ou la hauteur du pic (*cf.* Figure IV-11). Le tableau IV-4 présente des valeurs de pente typiquement obtenues (même si elles peuvent varier de 10 à 15 % d'un jour sur l'autre), ainsi que des exemples de chromatogrammes obtenus permettant l'identification de certains ions (*cf.* Figure IV-12).

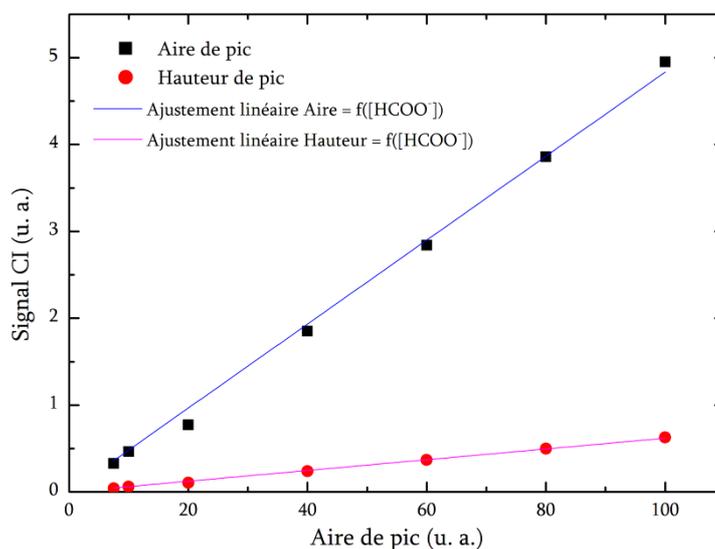


Figure IV-11 : exemple de courbe d'étalonnage pour la CI pour les ions formiates.

Données CI	Pente de l'ajustement linéaire	Coefficient de régression R ²
Aire	0,0153	0,9998
Hauteur	0,0021	0,9999

Tableau IV-4 : valeurs typiques de pentes obtenues pour l'étalonnage en ions formiates de la CI DX 100 (éluant NaOH 50 mM, débit 1 mL min⁻¹).

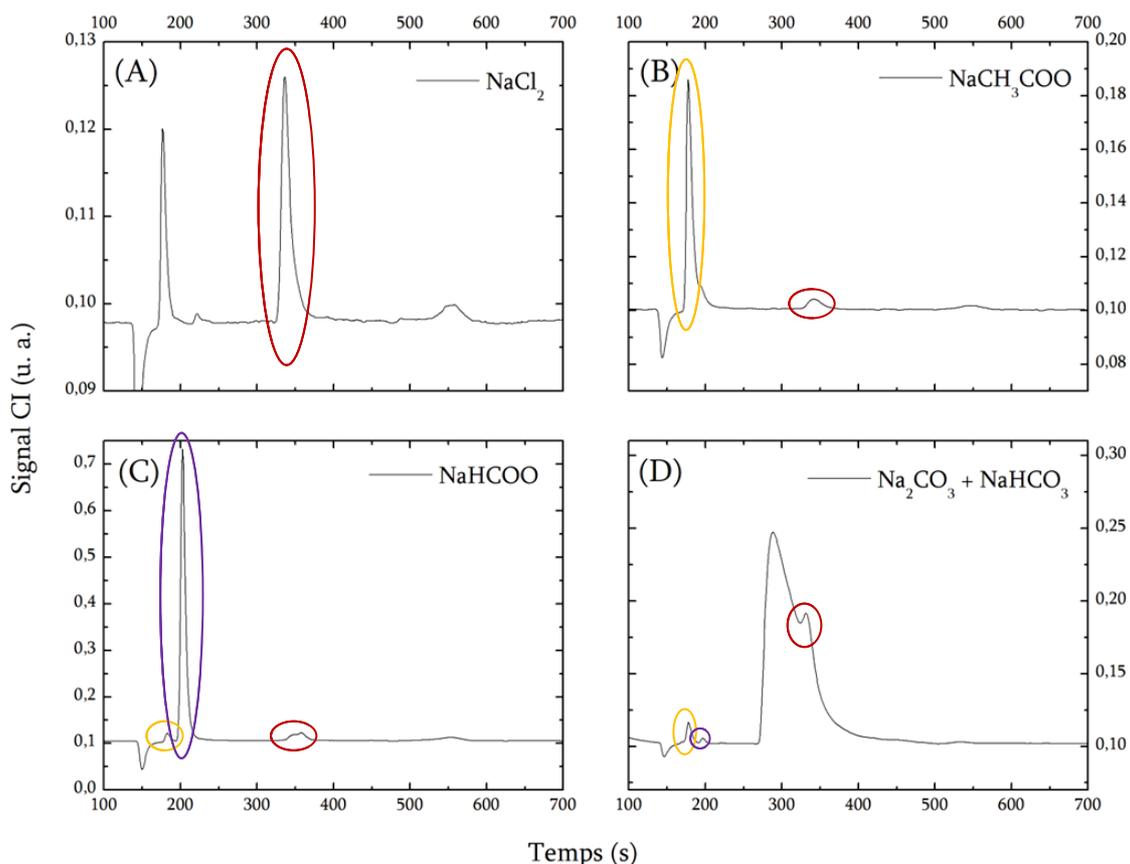


Figure IV-12 : chromatogrammes (éluant NaOH 50 mM, débit 1 mL min⁻¹) :
 (A) d'une solution de chlorure de sodium NaCl à 60 μM ; (B) d'une solution d'éthanoate de sodium NaCH₃COO à 100 μM ; (C) d'une solution de formiate de sodium NaHCOO à 100 μM ;
 (D) d'une solution de carbonate Na₂CO₃ et hydrogénocarbonate de sodium NaHCO₃ à 10⁻² M.

On remarque que les solides utilisés ne sont pas tout à fait purs, ce qui pourrait poser problème pour l'identification des ions (*cf.* Figure IV-12), mais pour chaque ion, au moins deux solutions de concentrations différentes et connues ont été analysées par CI, ce qui permet de lever toute ambiguïté. La relative impureté constatée des sels commerciaux explique par ailleurs la décision prise de recrystalliser le formiate de sodium utilisé pour l'étalonnage.

viii. Echantillons

Les échantillons doivent impérativement être conservés dans des tubes Falcon en polypropylène, car nous avons observé que certains piluliers en verre relarguaient des ions formiates (*cf.* Figure IV-13). Par défaut, les échantillons provenant de la cellule d'irradiation sont dilués par 10 ou 50. Selon les cas, cette dilution est insuffisante et la concentration détectée est en dehors du domaine de la courbe de calibration (en général entre 15 et 150 μM). Dans ce cas, la solution est encore diluée dans de l'eau ultrapure, en général par 5 ou 10.

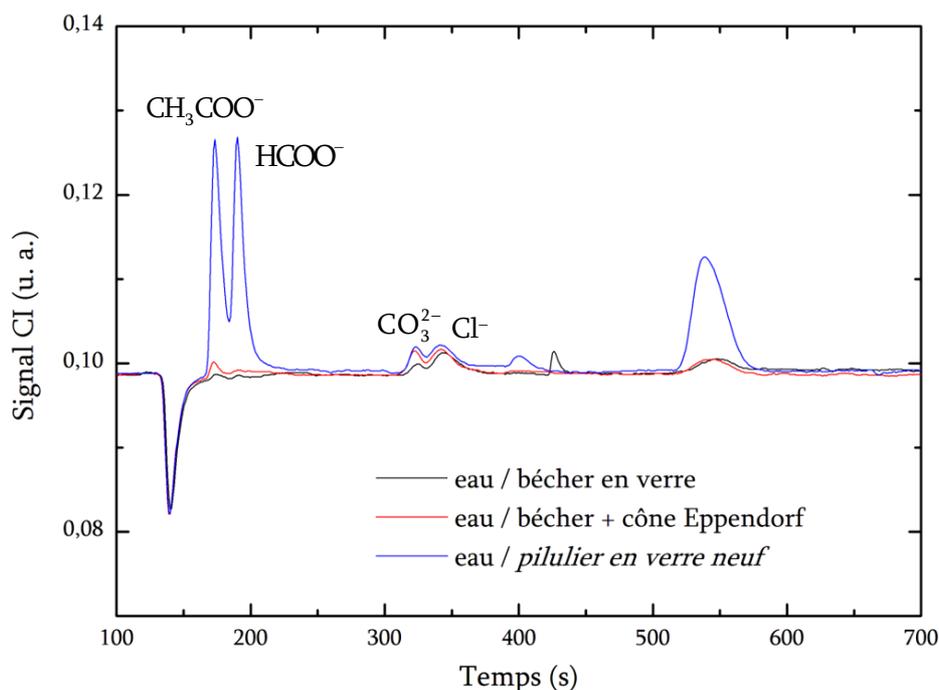


Figure IV-13 : Chromatogrammes d'eau ultrapure placée : (en *bleu*) dans un pilulier en verre neuf ; (en *noir*) dans un béccher et (en *rouge*) dans un béccher et pipetée avec une pipette Eppendorf. On remarque la présence d'ions formiates (et d'ions éthanoates) dans celle provenant du pilulier neuf.

6) Voltammétrie cyclique

a) Principe

- Principe général

La voltammétrie cyclique est une méthode électrochimique d'étude des réactions de transfert(s) d'électron(s), dans notre cas entre une molécule en solution et une électrode. Pour cela, on applique entre une *électrode de travail* (notée WE), où s'effectue le transfert électronique étudié, et une *électrode de référence* (notée Réf) un potentiel variable tout en mesurant l'intensité parcourant l'électrode de travail et une troisième électrode dite *contre-électrode* (notée CE). Le rôle de cette électrode est d'éviter le passage du courant dans l'électrode de référence, ce qui en modifierait le potentiel. On utilise donc classiquement un montage à trois électrodes, commun à un certain nombre de techniques électrochimiques (*cf.* Figure IV-14). La spécificité de la voltammétrie cyclique tient à la « forme » du potentiel imposé : celui-ci consiste en une rampe linéaire de potentiel balayant un aller-retour entre deux valeurs de potentiels (éventuellement différentes) et se représente donc comme sur la figure IV-15. La courbe intensité-potentiel (ou voltammogramme, noté CV) résultante est représentée sur la figure IV-16, où les « vagues » représentent une augmentation du courant détecté à l'électrode, illustrant une réaction d'oxydoréduction.

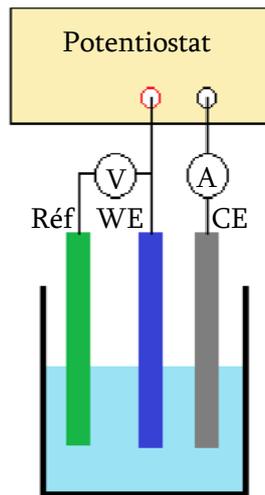


Figure IV-14 : schéma du montage à trois électrodes.

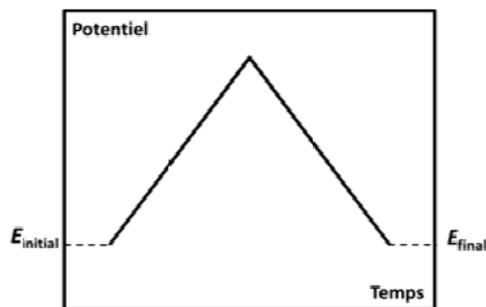


Figure IV-15 : caractéristique en fonction du temps du potentiel imposé en voltammétrie cyclique.

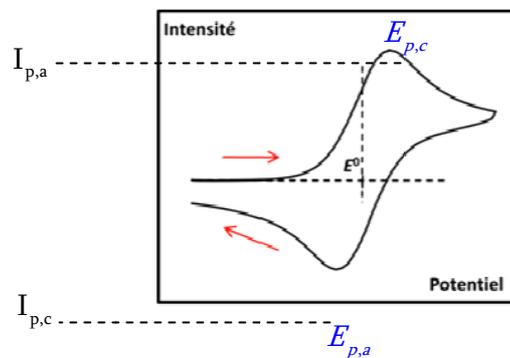


Figure IV-16 : schéma d'un voltammogramme cyclique « idéal », obtenu dans le cas d'un système rapide et réversible.

Dans le cas du transfert d'un d'électron par un système rapide et réversible (comportement nernstien), l'écart entre les pics est de 57 mV (à 25 °C) et il est indépendant de la vitesse de balayage. On a alors accès au potentiel standard apparent E^0 de la réaction correspondant à la vague observée en calculant la demie somme des potentiels de pic anodique ($E_{p,a}$ sur le schéma) et cathodique ($E_{p,c}$ sur le schéma). La convention qui sera utilisée dans tout le reste de ce manuscrit est la suivante : le courant cathodique (de réduction) est compté négativement, mais les

axes des ordonnées et des abscisses sont décroissants (courant et potentiel appliqué présentés des plus positifs aux plus négatifs).

Si on utilise un étalon interne, comme par exemple le ferrocène (dont la réaction d'oxydation est bien caractérisée et de potentiel connu), on peut alors également estimer le nombre d'électrons échangés lors de chaque réaction. Pour cela, il convient de tirer la ligne de base (correspondant au courant capacitif, donc sans rapport avec la réaction d'oxydoréduction étudiée), et de mesurer la différence d'intensité entre le sommet du pic et cette ligne de base. En rapportant cette valeur à celle du ferrocène (ou à celle de toute autre réaction à un électron), on détermine le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction qui nous intéresse.

La voltammétrie cyclique permet aussi, couplée à la simulation, d'accéder à un certain nombre d'informations nécessaires à la détermination d'un mécanisme réactionnel : force motrice, réversibilité, catalyse ou non, constante de vitesse. Si l'étude est menée en milieu deutéré, l'effet isotopique apporte également des informations importantes sur l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme.

- Utilisation

La voltammétrie cyclique est un outil de choix pour l'étude de réactions catalytiques.^{1-2,5-7} Dans notre étude elle est utilisée pour déterminer les potentiels standards des couples redox dans les conditions de la catalyse photochimique (solvant), mais aussi et surtout pour l'étude de la réduction catalytique du CO₂ par photoélectrochimie et spectroélectrochimie (*cf.* Chapitre III).

b) Instrumentation

i. Potentiostat

Pour imposer à la cellule la rampe de potentiel souhaitée et enregistrer les variations de courant correspondantes, on utilise un potentiostat relié à un logiciel d'interface. Le potentiostat utilisé dans cette étude est un modèle Autolab PGSTAT 302N et le logiciel de pilotage et de traitement de données est GPES ou NOVA.

ii. Compensation de la chute ohmique

La résistance de la solution entre la Réf et la WE peut induire, dans le potentiel mesuré entre ces deux électrodes, une contribution de nature ohmique égale à $R_{sol} \times I$ (où R_{sol} est la résistance de la solution entre les électrodes). Cette contribution peut fausser les potentiels mesurés (potentiels plus négatifs) et modifier la forme des vagues (plus « aplaties »). Il est possible à l'aide du logiciel de

pilotage de compenser cette chute ohmique, ce que nous avons fait à chaque fois que c'était possible. Néanmoins, avec les deux logiciels, déterminer la valeur de la résistance à compenser nécessite de tâtonner et donc d'appliquer un potentiel à la solution. Nous nous sommes rendus compte que dans le cas des manipulations de *catalyse photoélectrochimique* sur électrode de *p*-Si (cf. Chapitre III), cela provoquait un début de dégradation de l'électrode et nous nous en sommes donc le plus souvent abstenus. Par ailleurs, nous n'avons pas constaté avec ces électrodes d'amélioration ou même de modifications significatives des voltammogrammes lorsque la chute est effectivement compensée.

iii. Cellules et électrodes

❖ Montage expérimental « usuel »

◆ Cellule

La cellule habituellement utilisée en électrochimie est représentée ci-dessous (cf. Figure IV-17) :

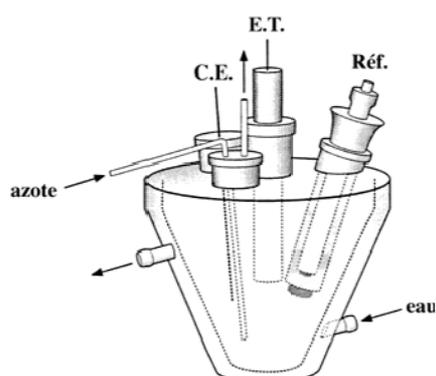


Figure IV-17 : cellule de voltammétrie cyclique à trois électrodes.

Les différentes ouvertures permettent d'insérer les trois électrodes, ainsi que deux aiguilles piquées dans des bouchons à jupe pour le dégazage de la cellule (cf. paragraphe c-i sur la préparation des échantillons).

◆ Electrodes

L'électrode de référence est le plus souvent une électrode au calomel saturée (Tacussel XR 110) dite ECS. Pour éviter sa contamination, on peut la placer dans une allonge remplie du solvant et de l'électrolyte. La contre-électrode (CE) est usuellement un fil de platine présentant la plus grande surface possible afin de permettre le passage d'un maximum de courant. L'électrode de travail (WE) peut par exemple être une électrode au carbone vitreux (cf. Figure IV-18), une électrode d'or

(avec un disque d'or à la place du carbone dans le schéma), une électrode d'or avec une goutte de mercure à son extrémité, etc.

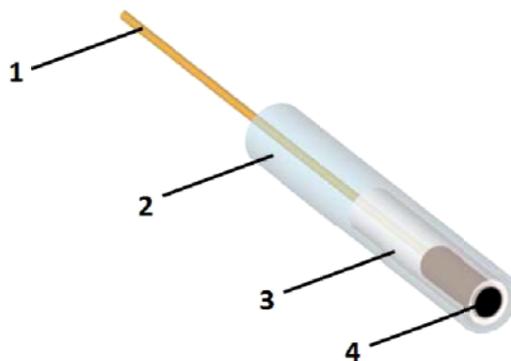


Figure IV-18 : schéma d'une électrode de carbone vitreux : l'électrode de travail est constituée (1) d'un disque en carbone vitreux (Tokai Carbon ou Carbon Lorraine), de diamètre 0,3 cm (dans notre cas) et connecté à (2) un fil de cuivre à l'aide d'une résine époxy à l'argent assurant le contact électrique.

Afin d'éviter que la solution électrolytique ne vienne pas au contact du fil de cuivre, l'ensemble est enrobé dans (3) une résine (Torr Seal) et usiné dans (4) un tube en verre.

❖ Matériel BioLogic

Afin de pallier à des problèmes d'étanchéité aux gaz, notamment observés lors des manipulations de catalyse photoélectrochimique, mais également pour avoir une cellule de géométrie plus adaptée à la mise sous irradiation, nous avons utilisé une cellule spécialement conçue pour les manipulations sous atmosphère contrôlée, qui sera décrite dans la section III-2.

c) Protocoles expérimentaux

i. Préparation de la solution

Les solutions ont toutes été préparées sous atmosphère inerte (Ar), car O_2 se réduit vers $-0,7$ V vs. ECS, donc dans le domaine de potentiel qui nous intéresse. De plus, dans le cas des porphyrines, la présence de O_2 peut mener à la formation du dimère μ -oxo. L'absence de cette vague de réduction permet donc de contrôler l'absence d' O_2 dissout dans la solution.

Par ailleurs, afin d'assurer un transport de charge efficace dans la solution, il convient d'y ajouter un sel d'électrolyte, électrochimiquement inerte dans le domaine de potentiel qui nous intéresse et en grande concentration par rapport à celle l'espèce étudiée. Dans ce travail nous avons utilisé le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (tBu_4NPF_6), en concentration de 0,1 M.

ii. Polissage des électrodes

Avant l'enregistrement de chaque voltammogramme, la surface de l'électrode doit être polie. La qualité du voltammogramme enregistré dépend fortement de la qualité de ce polissage, qui

demande donc un soin particulier. Pour cela, les électrodes sont maintenues perpendiculairement contre des tapis de polissage, enduits de solutions abrasives de granulométrie connue et mis en rotation par des polisseuses.

Les électrodes de carbone sont successivement polies sur trois tapis abrasifs différents. Une noisette de pâte diamantée (Struers ou Presi) est déposée sur la surface de l'électrode puis étalée sur le tapis. Avant et au cours du polissage, du lubrifiant est ajouté. La durée du polissage de l'électrode varie de 30 secondes à 2 minutes selon le système à étudier. Le premier et le second polissage s'effectuent sur un tapis de modérément épais Siga-Dur (Struers) avec une pâte diamantée respectivement de 6 et de 3 μm et du lubrifiant DP-Lubricant-Blue, tandis que le second polissage s'effectue sur un tapis de grain plus fin Siga-Mol (Struers) avec une pâte diamantée de 1 μm et du lubrifiant DP-Lubricant-Red.

Après chaque polissage, la surface de l'électrode est lavée à l'éthanol et séchée à l'air comprimé. Elle est ensuite plongée dans un pilulier contenant de l'éthanol, lui-même placé dans une cuve à ultrasons pour nettoyer les résidus de pâte diamantée et/ou de tapis abrasif. L'électrode est alors une nouvelle fois rincée à l'éthanol puis séchée à l'air comprimé.

7) Electrolyses

Le matériel et les logiciels utilisés sont les mêmes qu'en voltammétrie cyclique. La différence tient au fait que, cette fois, le potentiel est fixe (et non plus une rampe) et imposé en continu pendant une durée Δt . On mesure alors le courant i et/ou la charge Q passée en fonction de t , les deux étant liés car $Q = \int_{t_i}^{t_f} i(t) dt$, ce qui donne $Q = i \times \Delta t$ si i est constant.

Pendant une électrolyse, une plus grande quantité de substrat est transformée. La solution est donc maintenue sous agitation de manière à éviter une déplétion du substrat dans la couche de diffusion. De la même manière, la quantité de produits oxydés formés à la contre-électrode est plus importante. Cette dernière doit donc être isolée du milieu réactionnel, par une allonge remplie avec une solution contenant un réactif facile à oxyder, pour éviter que ce phénomène limite le courant. Dans notre cas, de l'acétate d'ammonium a été utilisé à la concentration de 500 mM dans une solution de solvant et sel de fond.

8) Spectroélectrochimie

a) Principe

Certaines espèces - dans notre cas certains degrés d'oxydation de la porphyrine - ne sont pas suffisamment stables ou sont produites en quantités insuffisantes pour être observées par spectroscopie UV-Vis stationnaire. Pour, d'une part, mieux les caractériser et, d'autre part, tenter une réduction du CO₂ plus efficace, des techniques de spectroélectrochimie combinant analyses spectroscopiques et électrochimiques ont été utilisées.

- Principe général

Le principe est d'appliquer un potentiel fixe à la solution de porphyrine et de mesurer le spectre d'absorption à intervalles de temps réguliers. Le potentiel est choisi pour correspondre au domaine de stabilité d'un degré d'oxydation donné de la porphyrine, il est préalablement déterminé par voltammétrie cyclique (*cf.* section II-6). Si le potentiel est appliqué suffisamment longtemps, on peut accumuler l'espèce habituellement trop instable et/ou en trop faible quantité pour être observée.

- Utilisation

Dans notre étude, la spectroélectrochimie a surtout été utilisée pour caractériser spectralement les différents états redox des porphyrines de fer, notamment ceux usuellement instables du fait du bas degré d'oxydation du fer. Des tentatives de catalyse de réduction photochimique du CO₂ à partir de solutions de porphyrines de fer(I) préalablement électrogénérées ont également été réalisées, dans l'espoir que la réduction du nombre de réductions photoinduites nécessaires à la porphyrine permettrait une réduction du CO₂ plus efficace (*cf.* Chapitre III section IV).

b) Instrumentation

i. Cellule

La cellule utilisée pour ce type de manipulation est un peu particulière puisqu'elle doit permettre à la fois d'imposer un potentiel dans la cellule (de façon la plus uniforme possible) et de mesurer le spectre UV - Vis. Pour le matériel et la méthodologie, nous avons reçu, au laboratoire, l'aide d'Elodie Anxolabéhère-Mallart⁸ et Véronique Balland.^a

^a Nous les remercions chaleureusement toutes les deux.

La cellule est représentée par la figure IV-19 :

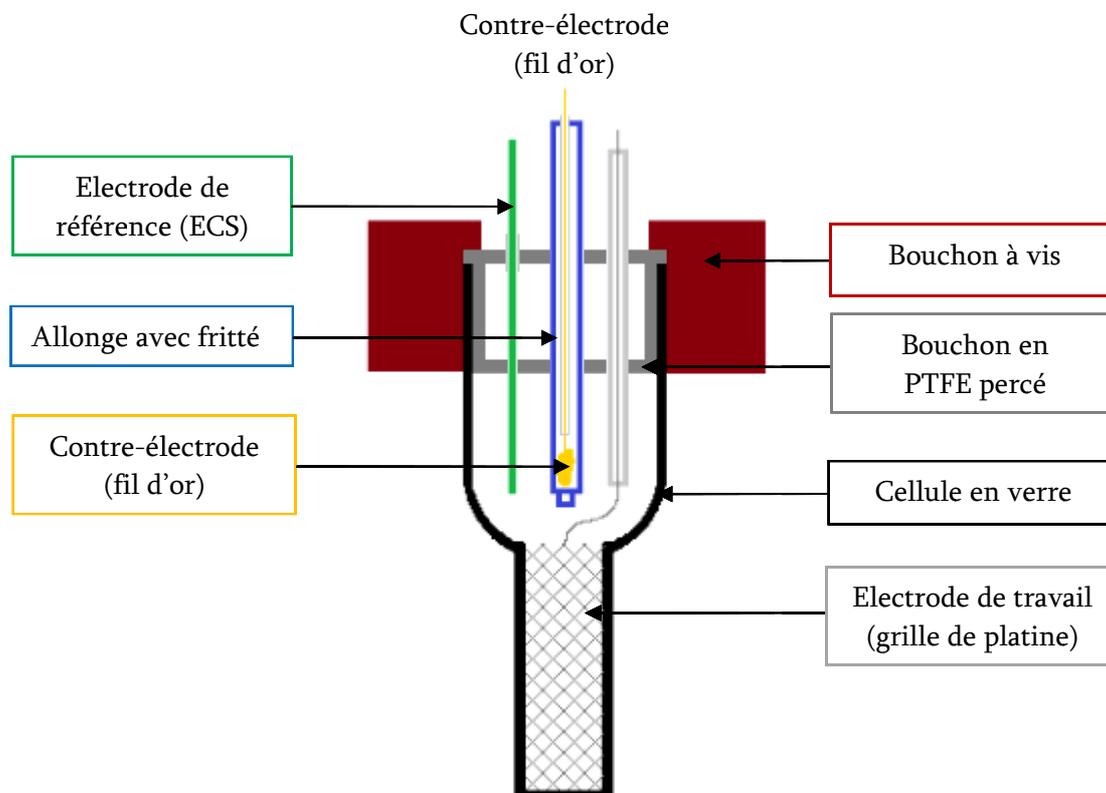


Figure IV-19 : schéma de la cellule de spectroélectrochimie.

La partie basse est une cellule de spectroscopie en quartz Suprasil et d'une épaisseur de 0,5 ou 2 mm. La WE consiste en une grille ou une plaque métallique (*cf.* ii de la même section) et plonge dans la partie basse remplie de solution. La partie haute consiste quant à elle en un réservoir (environ 5 mL) dans lequel plonge la CE et la Réf.

Cette cellule est fermée par un bouchon à vis qui se décompose en deux parties. Une partie (en blanc) en PTFE percé d'orifices pour permettre l'insertion des électrodes est placée dans la cellule contre la vis (en rouge). La partie rouge maintient donc la partie blanche pressée contre la cellule en verre, assurant par là une bonne étanchéité. Pour améliorer encore cette étanchéité, la cellule est préparée la veille, fermée et de la pâte siliconée Srintec S600 est appliquée. On en applique également sur le dessus du bouchon, en laissant une partie non recouverte pour l'insertion de l'électrode de référence (à introduire au dernier moment) et en ayant au préalable placé deux aiguilles (qui sont en conséquence prises en masse dans le silicone), afin d'assurer le dégazage de la cellule.

ii. *Electrodes*

◆ Electrodes de travail (WE)

Pour à la fois pouvoir être insérées dans la partie basse de la cellule et être efficaces pour la conversion électrochimique, les électrodes de travail doivent avoir une surface la plus grande possible et être (semi-)transparentes. Plusieurs électrodes ont été testées, notamment une grille de platine, une plaque de verre recouvert d'un dépôt d'or (Ssens 11-3-00) et une plaque de verre recouverte sur une de ses faces par une couche mince d'ITO (oxyde d'étain et d'indium, Sigma-Aldrich, 1,1 mm d'épaisseur, résistivité entre 8 et 12 Ω par carré, transmittance supérieure à 83 %). Ces électrodes sont attachées à un fil (de platine ou d'or selon les cas) pour permettre la connexion au potentiostat.

◆ Electrode de référence (Réf)

Pour pouvoir être insérée dans le bouchon, l'électrode de référence utilisée possède un diamètre plus petit que celui des électrodes au calomel saturées usuellement utilisées (Tacussel). Il s'agit d'une électrode MI-403 de chez Microelectrodes, Inc., de type Ag / AgCl / 3 M de KCl et de potentiel 0,197 V *vs.* ENH (ou - 0,05 V *vs.* ECS).

◆ Contre-électrode (CE)

La contre-électrode utilisée lors de ces expériences consiste en un fil d'or en bobine, afin de maximiser la surface d'échange. Elle est placée dans une allonge remplie d'électrolyte afin d'éviter la contamination du milieu réactionnel par les produits d'oxydation formés à la CE.

9) Semi-conducteur

Au cours de cette thèse ont également été mises en œuvre des expériences de *catalyse photoélectrochimique*, dans lesquelles l'énergie nécessaire à la réaction de réduction du CO₂ est apportée à la fois en appliquant un potentiel et par irradiation lumineuse.

Nous pouvons alors espérer que l'énergie apportée par irradiation réduise la part d'énergie à apporter *via* le potentiel appliqué, permettant la réduction du CO₂ par des techniques moins coûteuses en électricité et donc avec un bilan énergétique plus intéressant. Le système mis en place pour essayer de réaliser une catalyse photoélectrochimique fait intervenir des semi-conducteurs, dont la préparation est décrite dans cette partie. Pour une description complète du montage utilisé, voir la section III-2.

a) Principe

- Principe général

Un semi-conducteur (SC) est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle d'un conducteur et celle d'un isolant. La théorie est décrite en détail dans la section II du chapitre III, où nous avons vu que pour un SC, il est possible de faire passer un électron de la VB à la CB par un apport d'énergie, typiquement par irradiation à des longueurs d'onde d'énergie supérieure au gap, ce qui génère l'apparition d'un courant électrique. Si le SC est en contact avec une solution contenant une molécule électroactive, il est alors possible que le SC transfère un électron à cette molécule, agissant par là comme une photoélectrode.

- Utilisation

Dans notre étude, les SC sont donc utilisés comme (photo)électrodes de travail. Le but est de pouvoir nous passer d'un donneur sacrificiel d'électron, nécessaire dans les expériences de catalyse photochimique moléculaire, les électrons nécessaires à la réduction du catalyseur provenant ici exclusivement de la photoélectrode et l'énergie nécessaire à leur génération provenant alors à la fois du potentiel appliqué et de l'énergie lumineuse.

b) Semi-conducteurs utilisés

Les SC utilisés sont presque exclusivement du silicium de type *p* dopé au bore, noté *p*-Si. Plusieurs types de SC ont été testés qui diffèrent par leur taux de dopage et donc par leur résistivité, d'autant plus faible que le taux de dopage est important. Ceux que nous avons utilisés présentent des résistivités de l'ordre de $10^{-1} \Omega \text{ cm}^{-2}$, $1 - 0,1 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ou $0,02 \Omega \text{ cm}^{-2}$. Des travaux sont également en cours dans l'équipe pour la fabrication de plaques d'ITO et FTO recouvertes de nanoparticules d'oxyde de cuivre en vue de leur utilisation en tant que photoélectrode (*cf.* Chapitre IV section IV-3).

c) Traitement chimique et transport

La littérature existante sur l'utilisation des SC montre que pour pouvoir catalyser la réduction du CO_2 , la surface du *p*-Si doit préalablement être activée pour comporter en surface des liaisons Si-H pendantes.⁹⁻¹⁰ Or, du fait de l'oxydation par l'air, les plaques de *p*-Si se recouvrent rapidement d'une couche d'oxyde SiO_2 , isolante. Il est donc nécessaire de traiter chimiquement le silicium juste avant son utilisation en tant que photoélectrode. Ce traitement s'effectue en salle blanche

(UFR de Physique, bâtiment Condorcet), pour des raisons de sécurité lié à l'utilisation de HF, et se compose de deux étapes :

- Dans un premier temps, la plaque de silicium est laissée à tremper 20 min dans une solution piranha (H_2O_2 / H_2SO_4 en proportions volumiques 1 : 2). Pour la préparer, une solution de H_2O_2 est versée très lentement dans une solution de H_2SO_4 jusqu'à ce que des bulles se forment. La solution est alors laissée au repos pendant quelques minutes avant que le silicium, tenu par une pince en PTFE, y soit mis à tremper. Le silicium est ensuite rincé dans de l'eau distillée et séché avec un flux d'azote. A ce stade de la préparation, la surface est exempte de tout résidu organique ou impureté, mais une couche de SiO_2 relativement épaisse s'est formée ; il n'est donc pas utile d'éviter le contact avec O_2 .
- Dans un second temps, la plaque de silicium est laissée à tremper entre 25 et 30 min dans un mélange HF / NH_4F en proportion volumique 1 : 8.

Une fois ces deux étapes réalisées, le silicium comporte à sa surface une couche de liaisons Si-H, et il est donc nécessaire de le protéger au maximum du dioxygène pour éviter la réapparition d'une couche de SiO_2 . La plaque est néanmoins rincée dans de l'eau (préalablement dégazée avec N_2) pendant 2 min afin d'éliminer toute trace de HF restant.

Les plaques de silicium ainsi traitées ont ensuite été transportées jusqu'à notre laboratoire en adoptant pour le transport la stratégie suivante : tout au long du traitement chimique, un pilulier contenant le solvant utilisé pour l'étude de la catalyse (ACN et / ou DMF) est emmené en salle blanche et dégazé sur place. Sitôt le dernier rinçage à l'eau terminée, la plaque, mise sur son support (*cf.* section III-2), est immergée dans le solvant dégazé. L'étanchéité du pilulier de transport est assurée par un bouchon à jupe rabattable enduit de pâte siliconée.

Au laboratoire, la cellule de photoélectrochimie a été préalablement préparée de manière à ce qu'il ne reste plus qu'à y insérer l'ensemble support - plaque de silicium et à lancer la mesure (*cf.* section III-2).

La section II décrit en détail chaque technique utilisée. La section III traite de la façon dont ces techniques ont été mises en œuvre lors des manipulations de catalyse photochimique et photoélectrochimique, dont les résultats sont présentés dans les chapitres II et III.

III. Montages expérimentaux

1) Catalyse photochimique

a) Préparation des solutions

Toutes les solutions sont préparées sous atmosphère inerte (Ar). Le solvant est le plus souvent de l'ACN ou du DMF, prélevé sous flux d'argon, puis transféré *via* une seringue dégazée dans une fiole jaugée, elle-même dégazée au préalable. De la TEA est ensuite mise à dégazer également et transférée de la même manière dans la fiole jaugée, de façon à ce que le volume total soit celui de la fiole (10 ou 20 mL) et que la concentration en TEA soit celle désirée (le plus souvent 0,36 M).

La porphyrine est pesée avec une balance de précision (Sartorius CPA225D, précision 0,01 mg) dans une fiole jaugée de 5 mL. Les masses à peser sont généralement de l'ordre de 0,20 mg. Compte tenu de la précision de la balance, la concentration sera systématiquement vérifiée par spectroscopie UV-Vis (en utilisant la loi de Beer-Lambert). Les valeurs utilisées pour les coefficients d'extinction molaires ont été mesurées *via* des droites d'étalonnages (et comparées avec la littérature lorsque c'était possible) ; elles sont données dans le tableau IV-5 ci-dessous :

FeTTPCl		FeTDHPPCl		FeDF ₃ DDHPPCl	
λ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
396	57600	380	38400	375	30550
414	83000	414	65900	410	49750

Tableau IV-5 : coefficients d'extinction molaire utilisés pour calculer les concentrations initiales en porphyrine.

La fiole contenant la porphyrine est ensuite placée sous flux d'argon pendant au moins 5 min avant que le mélange solvant + TEA y soit transféré, là encore à l'aide d'une seringue dégazée. La solution est laissée à dégazer encore 10 min sous argon. Pendant au moins 15 min, en même temps que la solution est préparée, la cellule (*cf.* paragraphe b) est mise à dégazer avec le gaz choisi (CO₂, Ar ou CO). La solution est ensuite transférée de la même manière que précédemment et laissée à dégazer pendant 25 à 30 min supplémentaires. Les aiguilles sont finalement retirées et le bouchon à jupe recouvert de pâte de silicone (Srintec S600) de façon à étanchéifier la cellule.

Dans le cas où Ir(ppy)₃ est utilisé comme photosensibilisateur (*cf.* Chapitre II section IV), la concentration en porphyrine doit être égale à 0,2 μ M, pour que l'absorbance de la porphyrine soit faible devant celle de Ir(ppy)₃. La préparation de la solution nécessite alors une étape

supplémentaire. La solution contenant le solvant et la TEA et celle contenant la porphyrine ($\sim 0,05$ g soit $\sim 5 \mu\text{M}$) sont préparées de la même manière. Un spectre UV-Vis de la solution de porphyrine est ensuite mesuré et la concentration exacte de la solution en porphyrine en est déduite. Une troisième fiole jaugée contenant $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ($\sim 0,2$ mM soit une concentration 100 fois plus élevée que celle de la porphyrine) est mise à dégazer et le volume adéquat de la solution de porphyrine est ajouté, de façon à ce que la concentration finale en porphyrine soit de $0,2 \mu\text{M}$. La fiole jaugée est ensuite complétée jusqu'au trait de jauge avec de la solution ACN + TEA, puis transférée dans la cellule comme décrit précédemment. Lors des manipulations avec $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, un filtre GG420 (*cf.* Figure IV-4) est placé entre la lampe et l'échantillon à la fois pour favoriser l'irradiation du sensibilisateur devant celle de la porphyrine et pour éviter la dégradation de ces deux molécules.

b) Cellule

Outre la cellule déjà décrite dans la section II-2, nous avons également conçu une cellule avec un volume de tête (« *headspace* ») plus important (de 23 mL au lieu de 1 mL pour l'autre cellule), de façon à pouvoir procéder à des prélèvements pour la GC ($250 \mu\text{L}$) plus régulièrement. Cela était particulièrement important pour les manipulations d'irradiation continue nécessitant un suivi de la quantité de chaque gaz formée sur plus de 2 h. La cellule utilisée est schématisée ci-dessous (*cf.* Figure IV-20) :

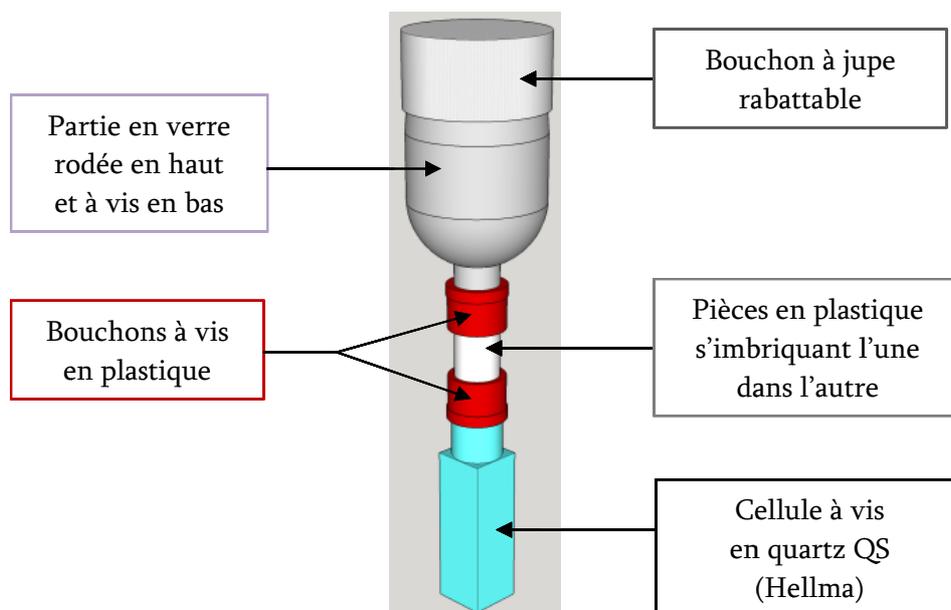


Figure IV-20 : schéma 3D de la cellule avec un grand volume de tête conçue pour les manipulations de catalyse photochimique homogène de plus de 2 h.

c) Mesures

La cellule était ensuite placée dans le spectrophotomètre UV-Vis et la lampe d'irradiation était placée perpendiculairement, de façon à ce que le faisceau passe dans une ouverture du porte-échantillon prévue à cet effet. La puissance nominale de la lampe était typiquement fixée à 120 W. Les filtres ou matériaux optiques utilisés étaient placés entre la lampe et l'échantillon. La cellule était alors irradiée en continu. Pour les mesures qualifiées de « longues », la cellule était maintenue sous irradiation pendant 10 à 50 h.

d) Analyses

◆ Spectroscopie UV-Vis

Un spectre est pris toutes les 10 à 30 s tant que la porphyrine n'est pas dégradée, c'est-à-dire tant qu'elle présente une signature spectrale (*cf.* Figure II-7). Ensuite, un spectre est pris peu avant chaque prélèvement GC et/ou CI.

◆ Quantification par GC des produits gazeux formés

Les prélèvements pour l'analyse des produits formés en GC et CI ont été effectués à intervalles de temps choisis. Pour éviter de compromettre l'étanchéité de la cellule par des prélèvements trop nombreux, lors des mesures très longues (≈ 50 h), les prélèvements ont été faits toutes les 10 h. Pour les mesures plus courtes (≈ 2 h) ou intermédiaires (≈ 10 à 20 h), les prélèvements ont été plus rapprochés en début d'expérience : 20 min, 40 min, 1 h, 1 h 30, 2 h, puis plus espacés : 3 h, 4 h, 5 h, 10 h et 24 h (typiquement).

Les prélèvements GC ont été effectués comme décrits dans la section II-4, à l'aide d'une seringue Hamilton préalablement dégazée au CO₂ ou à l'argon, directement à travers le bouchon à jupe en haut de la cellule.

Même si un maximum de précautions sont prises, de l'air (O₂, N₂) a toujours été détecté lors des injections. Ce dernier peut provenir de l'injection en elle-même, mais également de fuites. Mêmes faibles, ces dernières font que la quantité d'air dans le volume de tête augmente et n'est pas toujours négligeable, en particulier lorsque les temps d'irradiation deviennent très longs et que le nombre de prélèvements augmente. La quantité d'air peut donc avoir tendance à fausser l'analyse des résultats concernant la quantité de CO et H₂ produites, car alors le volume injecté ne contient pas que du gaz produit par réduction du CO₂ mais également de l'air dû aux fuites. Nous avons donc corrigé la quantification de CO et H₂ produits de la façon suivante :

- l'aire correspondant à O₂ + N₂, A_{air} , est obtenue à partir du chromatogramme, et convertie en μL à l'aide d'une droite d'étalonnage de pente c_{air} ;
- le volume ainsi obtenu est retranché du volume injecté dans la GC, V_{inj} . On obtient ainsi un volume injecté « corrigé » ;
- le volume de tête total de la cellule, V_{cell} , est alors divisé par ce volume injecté corrigé, pour obtenir un facteur multiplicatif corrigé ;
- les volumes de H₂ ou CO obtenus à partir de l'aire du chromatogramme (A_{gaz}) sont alors convertis en μL à l'aide de droites d'étalonnages (coefficient c_{gaz}) puis en quantités de matière (en divisant par le volume molaire V_m , soit 24 L mol⁻¹ dans les conditions usuelles de température et de pression) ;
- ces quantités de matière sont ensuite multipliées par le facteur multiplicatif corrigé, pour obtenir les « quantités de matières totales corrigées » de CO et H₂ produits dans le volume de tête. Ces « quantités de matière totales corrigées » sont divisées par la quantité de matière initiale de porphyrine dans la solution, n_{porph} , pour obtenir des *TON corrigés*.

Ces différentes étapes peuvent être résumées par la formule suivante :

$$TON_{\text{corrigé}} = \frac{1}{n_{\text{porph}}} \times \left(\frac{V_{\text{cell}}}{V_{\text{inj}} - \frac{A_{\text{air}}}{c_{\text{air}}}} \times \frac{A_{\text{gaz}}}{c_{\text{gaz}} \times V_m} \right)$$

Cette correction est effectuée en considérant que le seul effet des fuites est de permettre l'introduction d'air dans le volume de tête de la cellule. En réalité, les fuites permettent également aux gaz produits (H₂ et CO) de s'échapper. Cette correction n'est donc valable que si la quantité d'air détectée reste faible devant le volume total injecté ; nous avons fixé à 20 % la proportion d'air maximale permettant de corriger les TON de manière raisonnable. Pour des proportions d'air plus grandes, les résultats ne sont pas pris en compte pour l'analyse, ou alors les TON sont pris bruts et non corrigés, auquel cas ils sont assez largement sous-évalués. La figure IV-21 présente la comparaison des TON bruts^b et corrigés pour une même expérience.

^b Les TON bruts sont calculés selon la même méthode que les TON corrigés, mais en divisant le volume de tête (23 mL) par le volume total de la seringue (250 μL), ce qui donne un facteur multiplicatif de 92 indépendant de la quantité d'air détectée.

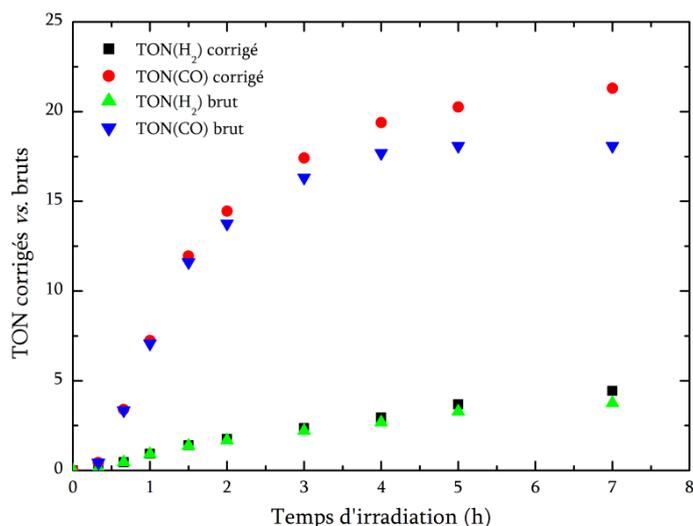


Figure IV-21 : comparaison des TON en CO et H₂ corrigés et bruts pour une même expérience.

◆ Quantification par CI des produits ioniques formés

Des prélèvements CI de 100 μL ont été effectués à l'aide d'une longue aiguille introduite à travers le bouchon à jupe et plongeant jusque dans la solution. La seringue (1 mL) servant au prélèvement était elle-aussi dégazée préalablement à l'argon ou au CO₂. Du fait du diamètre de l'aiguille utilisée, ces prélèvements compromettent l'étanchéité de la cellule de façon plus importante ; ils ne sont donc pas systématiquement effectués à chaque prélèvement GC. Les prélèvements ont ensuite été dilués dans un tube Falcon préalablement rempli avec 4,9 mL d'eau. 2,5 mL de cette solution ont ensuite été prélevés et injectés dans la CI, l'aire correspondant aux ions formiates a été relevée et convertie en concentration molaire *via* la courbe d'étalonnage (établie le même jour que l'injection) multipliée par le facteur de dilution (50 typiquement). Si besoin, une autre dilution - par 5 ou 10 en général - était effectuée et analysée de la même façon.

2) Catalyse photoélectrochimique homogène

a) Préparation des solutions

Toutes les solutions ont été préparées sous atmosphère inerte (Ar). Le solvant était le plus souvent de l'ACN, du DMF ou un mélange des deux, prélevé sous flux d'argon.

L'électrolyte support, ^tBu₄NPF₆, est pesé (387 mg dans 10 mL pour une concentration de 0,1 M), puis introduit dans une fiole jaugée munie d'un bouchon à jupe et mise à dégazer. Le solvant est transféré après quelques minutes dans cette fiole à l'aide d'une seringue en plastique. Cette solution est laissée à dégazer. Elle constitue le blanc électrochimique et sert également à remplir l'allonge de l'électrode de référence (ou de la contre-électrode). La porphyrine est alors pesée de

façon être dans une concentration de l'ordre de 50 μM . Elle est, comme l'électrolyte support, placée dans une fiole jaugée mise à dégazer. La solution solvant + électrolyte support est alors transférée grâce à une seringue, puis 2,5 mL de la solution ainsi obtenue sont à leur tour transférés dans la cellule de la même manière. Si la manipulation doit se faire en présence d'acide (typiquement, le trifluoroéthanol), celui-ci est ajouté (100 μL dans 2,5 mL pour une concentration de 0,5 M) directement dans la cellule après transfert de la solution et en même temps que la mise en place de la plaque de *p*-Si (*cf.* paragraphe b-ii).

b) Montage expérimental

L'utilisation de silicium dopé *p* comme photocathode nécessite, comme déjà mentionné, de le traiter par un mélange HF : NH_4F (*cf.* section II-9) et d'éviter tout contact ultérieur avec O_2 . Cela demande l'utilisation d'une cellule de mesure particulière, décrite ci-dessous.

i. Cellule

La cellule (modèle BioLogic SVC-2) consiste en un récipient en verre de 25 mL, cylindrique, sur lequel se fixe un bouchon en PTFE équipé d'un joint torique à sa base qui assure l'étanchéité de l'ensemble. Ce bouchon est percé de plusieurs orifices calibrés qui servent à introduire les électrodes (*cf.* Figure IV-22). Ces orifices ont des diamètres de 6 et 10 mm, mais un adaptateur amovible permet de réduire celui de diamètre 10 mm pour y adapter une autre électrode de 6 mm.

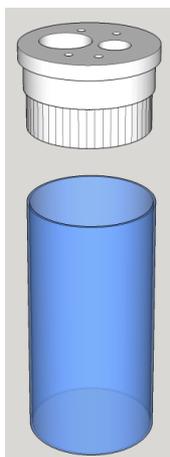


Figure IV-22 : schéma de la cellule de photoélectrochimie.

Les conditions que doit remplir la cellule sont les suivantes :

- Puisque la manipulation de photoélectrochimie et le traitement de la plaque de *p*-Si ne pouvaient être faits au même endroit, la cellule devait à la fois pouvoir être ouverte (pour insérer la plaque de silicium) et être la plus étanche possible. Le transfert de la plaque devait également être le plus rapide possible.

- La cellule devait également permettre son dégazage (par Ar ou CO₂), qui devait pouvoir être interrompu tout en laissant la cellule étanche, ce qui suppose la présence d'un robinet.
- La cellule devait également permettre le prélèvement de gaz pour l'analyse par GC du CO éventuellement produit.
- Enfin, il nous est apparu qu'un volume de tête ajustable - et en particulier réductible - permettait d'éviter les problèmes de dilution du CO produit, ce qui pouvait entraver sa détection. En effet, si le volume de tête de la cellule est très grand devant le volume de CO produit, celui-ci est trop « dilué » pour être détecté par GC.

La cellule conçue pour répondre à ces contraintes est présentée dans la figure IV-23 ci-dessous :

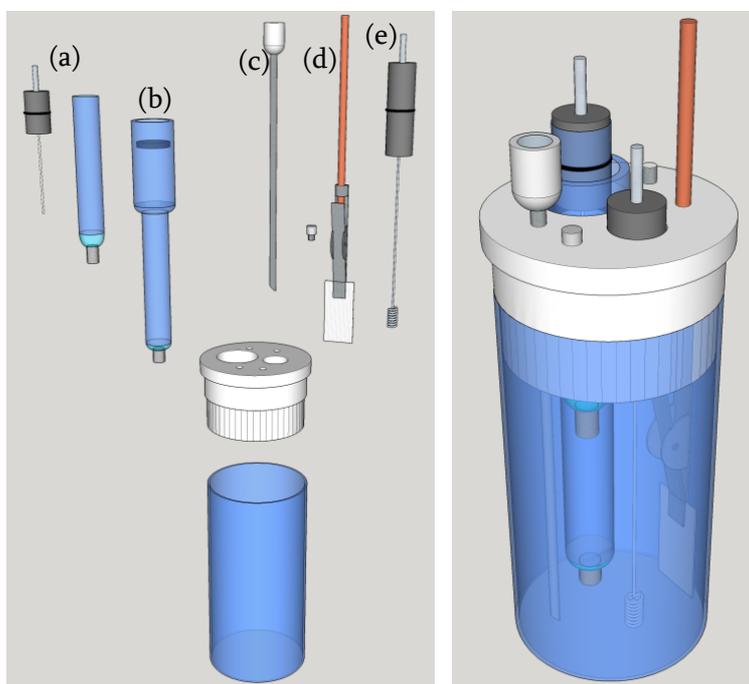


Figure IV-23 : schéma en vue éclatée et en l'état de la cellule BioLogic utilisée pour les expériences de photoélectrochimie lorsque le contact avec le SC est assuré par une pince (cf. paragraphe ii).

Pour pouvoir insérer rapidement la plaque de silicium, il a été décidé qu'un fil de cuivre finissant par une courbure en demi-tour resterait en permanence passé dans le bouchon de la cellule. Après ou avant traitement, la plaque est alors fixée sur un support et l'ensemble plaque-support est « clippé » sur ce bout de fil, ce qui évite d'avoir à manipuler la plaque seule et permet donc d'être plus rapide et précis. Deux « supports » de plaque différents ont été utilisés, leur description détaillée sera faite dans le paragraphe ii de cette section.

L'arrivée de gaz se fait par un robinet trois voies (matériel médical, en polycarbonate). Sur la première de ces voies est connectée l'arrivée de gaz, sur la deuxième une aiguille (cf. Figure IV-23,

(c) plongeant dans la solution et sur la troisième une seringue vide dont le bout est coupé et remplacé par un bouchon à jupe, de manière à permettre le prélèvement de gaz. L'aiguille est introduite par un des petits orifices du bouchon. La sortie de gaz consiste en un capillaire en PTFE sortant du deuxième de ces orifices et plongeant dans un pilulier, lui-même fermé par un bouchon à jupe percé d'une aiguille. Il suffit de retirer l'aiguille et de recouvrir ce pilulier de pâte siliconée pour en assurer l'étanchéité. Le troisième orifice est bouché à l'aide d'un capillaire écrasé et fondu, et le dernier sert au passage du fil de cuivre qui connecte la plaque de silicium au potentiostat.

Pour assurer l'étanchéité, l'aiguille est entourée de ruban de PTFE avant d'être insérée dans un capillaire, puis l'ensemble est introduit par l'orifice du bouchon. La même technique est utilisée pour le fil servant à connecter la plaque de silicium. Toujours pour assurer la meilleure étanchéité possible, une fois la solution introduite et toutes les électrodes mises en place, un montage composé de ressorts et de fils de cuivre rigides, appelé fermoir à ressorts par la suite, est mis en place de façon à maintenir le bouchon pressé contre la cellule (*cf.* Figure IV-24).

Pour répondre au besoin d'un volume de tête réductible, des pièces de PTFE ont été usinées pour pouvoir se fixer dans la cellule et ainsi occuper une partie du volume de tête :

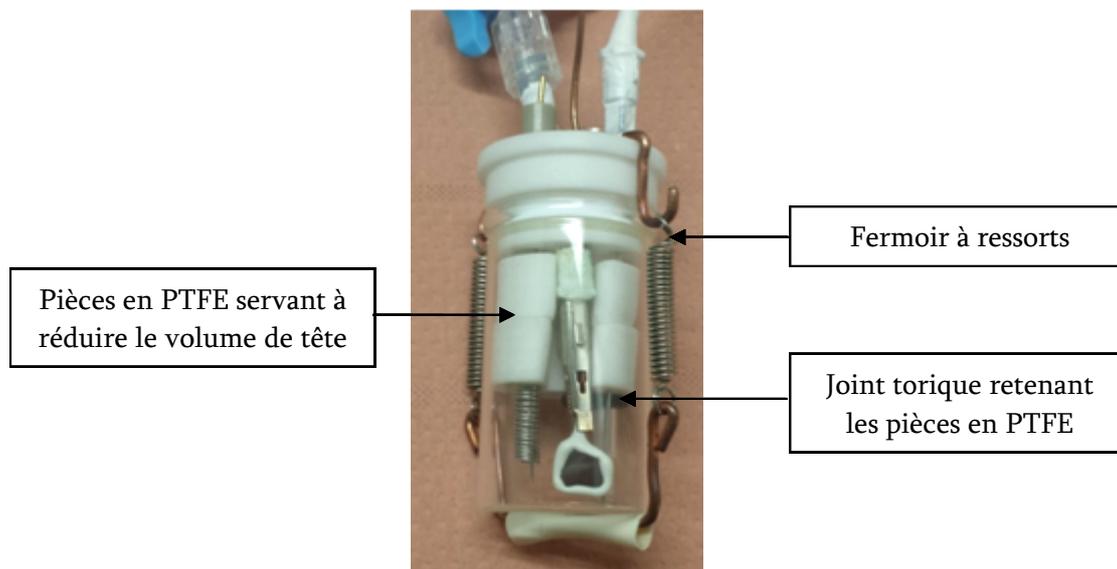


Figure IV-24 : photo de la cellule avec le volume de tête réduit.

Une dégradation rapide de la photoélectrode en silicium, ainsi que l'observation de la vague de réduction de O_2 nous ont permis de déterminer que la cellule ainsi conçue n'était pas parfaitement étanche. Nous avons alors cherché à effectuer des mesures sous flux de gaz (Ar ou CO_2). L'aiguille trempant dans la solution ne pouvant être relevée sans compromettre l'étanchéité de la colonne, le montage de la figure IV-24 a donc été modifié : une deuxième aiguille a été mise en place comme

la première (à la place du capillaire fondu) mais de façon à ce que la pointe arrive juste au-dessus de la solution (*cf.* Figure IV-25) pour pouvoir maintenir un flux continu de gaz. Cette aiguille a ensuite été connectée à la troisième voie du robinet (à la place de la seringue coupée), de façon à pouvoir faire passer le gaz dans l'une ou les deux, au choix. La manipulation sous flux ne permettant pas l'analyse de gaz, ne pas avoir de possibilité de prélèvement pour la GC n'est pas gênant ici.

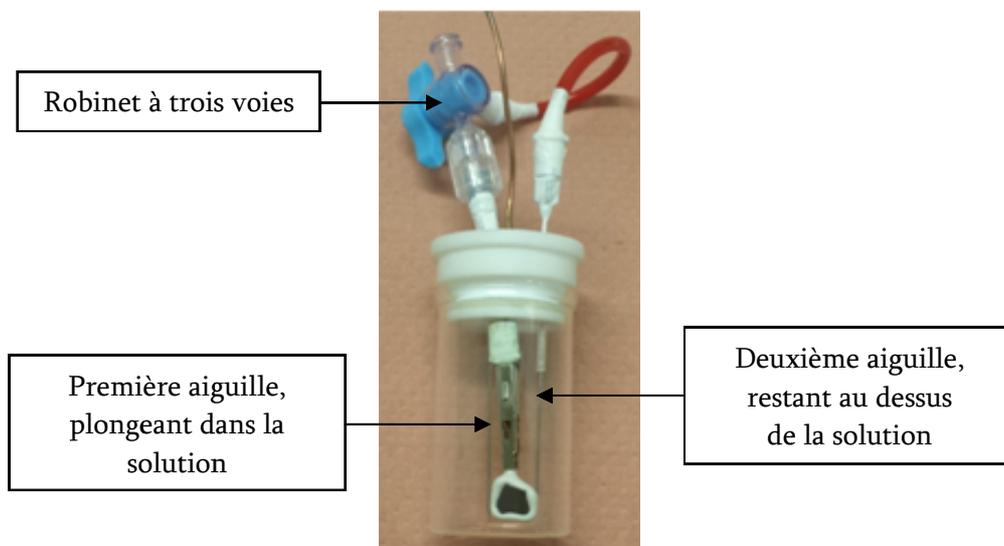


Figure IV-25 : photo de la cellule modifiée pour permettre les manipulations sous flux (sans Réf ni CE).

ii. Electrodes

◆ CE

La contre-électrode (BioLogic A-002234) utilisée dans ces manipulations est un tortillon de platine de 23 cm de longueur, avec une surface efficace de 3,6 cm². Celui-ci est monté sur un cylindre de plastique équipé d'un joint torique, ce qui assure l'étanchéité une fois l'électrode introduite dans le bouchon de la cellule (*cf.* Figure IV-23, (e))

◆ Réf

L'électrode de référence (BioLogic RE-7S) est une électrode Ag⁺ / Ag / ^tBu₄NClO₄ 0,1 M dans l'ACN, adaptée aux milieux non aqueux (fritté en Vycor, remplaçable), dont le potentiel est donné à 0,542 V *vs.* ENH, soit 0,302 V *vs.* ECS (*Cf.* Figure IV-23, (a)). Nos propres mesures ont donné un potentiel plutôt de l'ordre de 0,300 à 0,350 V *vs.* ECS. A cause de variations pouvant atteindre 50 mV d'une manipulation à l'autre, le potentiel de cette électrode est mesuré par rapport à une électrode au calomel saturé avant chaque manipulation.

Pour éviter une détérioration trop rapide de son fritté, la Réf est placée dans une allonge. Cette dernière consiste en un tube de verre composé de deux parties, une partie inférieure de 6 mm de diamètre, trempant dans la solution ; et une partie supérieure de 10 mm environ, prévue pour s'insérer dans l'orifice de 10 mm du bouchon (cf. Figure IV-23, (b)). L'étanchéité est alors assurée par du ruban en PTFE. Lors des expériences de photoélectrolyse, l'allonge servait cette fois à isoler la CE, et était remplie d'oxalate d'ammonium.

◆ WE

❖ Carbone

Concernant l'électrode de travail, nous avons eu besoin de comparer des voltammogrammes réalisés sur carbone et sur silicium de type *p* pour évaluer le *photovoltage*, c'est-à-dire le gain en potentiel dû à l'apport d'énergie sous forme d'irradiation. Nous avons donc utilisé des électrodes en carbone vitreux en alternance avec la plaque de *p*-Si. L'électrode de carbone utilisée est celle adaptée à la cellule BioLogic, de 6 mm de diamètre extérieur et sertie d'un joint torique. Le disque de carbone fait 0,3 cm de diamètre. Dans ce cas, l'électrode de carbone occupant un trou orifice de 6 mm, la contre-électrode est un fil fin de Pt, insérée dans un des quatre petits orifices.

❖ Photoélectrode en silicium de type *p* (*p*-Si)

Dans le cas où l'électrode de travail est la photoélectrode en *p*-Si, deux méthodes différentes ont été utilisées pour tenir et connecter la plaque.

Dans un premier temps, la plaque est pincée directement après avoir été traitée par une pince crocodile plate (BioLogic) coupée et sur laquelle a été monté un anneau de cuivre, permettant de « clipper » l'ensemble sur le fil de cuivre dans la cellule (cf. Figure IV-23, (d) et Figure IV-26). Un fil de cuivre est également monté dans un bouchon à jupe pour permettre le transport depuis la salle de traitement jusqu'à la salle de manipulation.

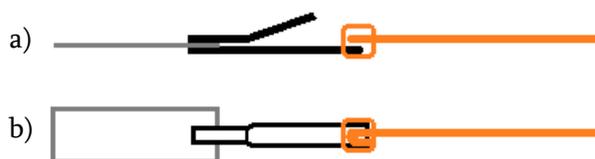


Figure IV-26 : schéma de la pince en cuivre tenant la plaque de silicium. Vue (a) de profil et (b) de face.

Cependant, le contact ohmique entre la plaque et le fil de cuivre ne semblait pas suffisant. Une autre méthode, inspirée de la littérature^{9,11} a alors été employée.^c Cette méthode utilise un eutectique Gallium-Indium (Sigma-Aldrich, 74,5 % Ga - 25,5 % In, $T_{\text{fus}} = 17,5 \text{ } ^\circ\text{C}$), appliqué sur le dos de la plaque de p -Si. En parallèle, un fil de cuivre est préparé en forme de spirale à une extrémité, et de la résine époxy conductrice contenant de l'argent (Duralco® 124) est appliquée sur la spirale. Les deux parties sont ensuite réunies en appliquant le fil recouvert de résine à l'argent sur le dos de la plaque de p -Si, recouvert d'eutectique. Le tout est alors mis à sécher à l'étuve quelques heures. La base du fil de cuivre, le dos de la spirale ainsi que les bords arrière et latéraux de la plaque de p -Si sont enfin recouverts de résine époxy bi-composant isolante (Loctite Hysol 9492), puis l'ensemble est à nouveau placé à l'étuve quelques heures pour séchage et durcissement de la résine (*cf.* Figure IV-27 et IV-28).

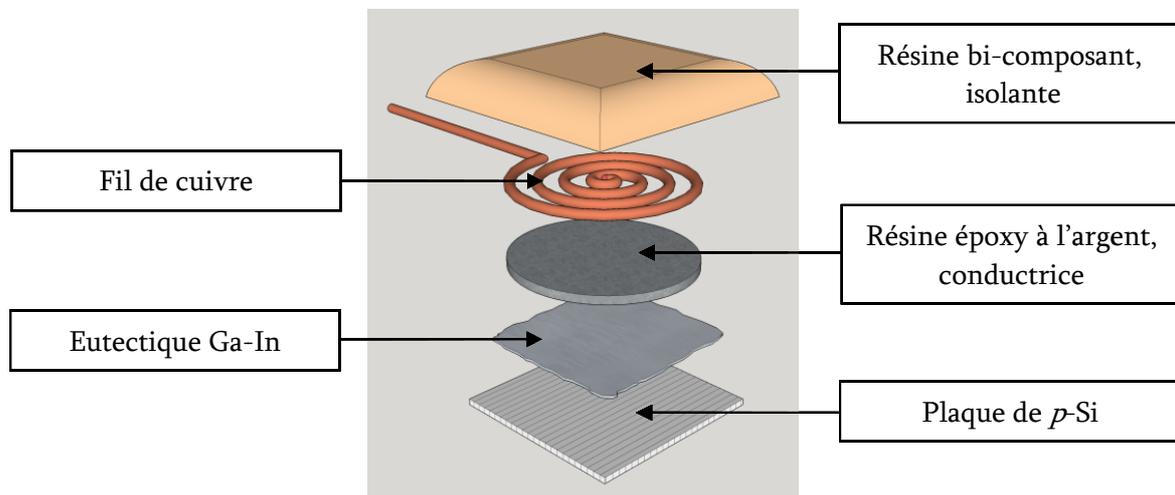


Figure IV-27 : vue éclatée d'une électrode de p -Si dont le contact ohmique est assuré par un eutectique Ga-In et une résine époxy à l'argent.



Figure IV-28 : photo d'une électrode de p -Si dont le contact ohmique est assuré par un eutectique Ga-In et une résine époxy à l'argent (gauche) seule et (droite) tenue par une pince.

Pour pouvoir de la même manière que précédemment traiter chimiquement la plaque puis la transporter, l'autre extrémité du fil de cuivre (qui n'est pas collée à la plaque de silicium) est maintenu par la pince. Cette dernière est fixée dans la cellule et dans le pilulier de transport de la même manière que précédemment (*cf.* Figure IV-26), ce qui permet d'utiliser la cellule décrite dans le paragraphe b-i de cette section. Cependant, la résine époxy isolante ne résistant pas au

^c Nous remercions chaleureusement le Professeur C. P. Kubiak de l'Université de Californie, San Diego pour avoir partagé son savoir-faire concernant la fabrication de ces électrodes.

mélange piranha, les électrodes conçues de cette manière sont lavées avec de l'acétone et du DMF avant d'être traitées 20 min au HF. La résine choisie (après plusieurs tests) semble avoir une assez bonne résistance aux solvants, et aucune dégradation n'est remarquée, même après plusieurs manipulations.

c) Mesures

La cellule photoélectrochimique est mise à dégazer *via* un bulleur rempli de solvant (pour éviter l'évaporation de la solution) au moins 20 min avant l'introduction de la solution et avec toutes les électrodes (sauf celle de travail) et l'allonge mises en place. La solution est transvasée dans la cellule et laissée à dégazer juste avant l'étape de traitement de la plaque de silicium, soit entre 40 min et 1 h avant le début de la manipulation. La lampe est installée perpendiculairement à la plaque et des filtres optiques de type KG5 et RG610 (Schott) sont installés entre les deux. Le faisceau est ensuite manuellement bloqué. Le potentiostat est également préparé.

La plaque de *p*-Si est ensuite traitée comme décrit dans la section II-9, puis transportée en salle de manipulation et insérée dans la cellule. Si une électrolyse est prévue, les pièces de PTFE sont elles aussi mises en place et maintenues avec un joint torique placé sur l'allonge (*cf.* Figure IV-24). La cellule est alors rebouchée et maintenue fermée grâce au montage à ressorts déjà mentionné (*cf.* Figure IV-24). Les électrodes sont ensuite connectées et la cellule est laissée à dégazer vigoureusement pendant au moins 5 min. Le robinet est ensuite tourné de façon à fermer la cellule (si une seule aiguille, *cf.* Figure IV-23) ou laisser un flux au-dessus de la solution (si deux aiguilles, *cf.* Figure IV-25). La méthode de voltammétrie cyclique ou d'électrolyse est alors mise en route.

Pour la voltammétrie cyclique, la rampe est effectuée le plus souvent entre - 0,1 et - 1,8 V *vs.* Ag / Ag⁺, à la vitesse de 0,1 V s⁻¹. Lorsque l'électrode de travail est la plaque de *p*-Si, des voltammogrammes avec et sans lumière sont systématiquement effectués pour comparaison. Dès que possible, les voltammogrammes ainsi obtenus sont également comparés avec des voltammogrammes effectués sur électrode à disque de carbone entre - 0,1 et - 2,5 V *vs.* Ag / Ag⁺, afin de déterminer le photovoltage.

Concernant l'électrolyse, le courant et la charge passés sont mesurés simultanément (avec le logiciel NOVA) de façon à déterminer à la fois la stabilité du catalyseur et la quantité de charges passées. Si le logiciel ne le permet pas (GPES), seule la charge est mesurée. Ces électrolyses sont suivies d'une injection GC, effectuée comme décrit précédemment (*cf.* section II-4).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M., A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst. *Science* 338 (6103), 90-94, **2012**.
- (2) Passard, G. Transfert couplé électron-proton et rupture de liaison dans les processus électrocatalytiques. Etude mécanistique de la rupture de liaison C-O dans la catalyse de réduction électrochimique du CO₂ en CO par des porphyrines de fer et de la liaison C-M dans la catalyse de réduction d'une porphyrine de cobalt activée. Université Paris Diderot, Paris, **11 juillet 2014**.
- (3) Grodkowski, J.; Behar, D.; Neta, P.; Hambright, P., Iron Porphyrin-Catalyzed Reduction of CO₂. Photochemical and Radiation Chemical Studies. *J. Phys. Chem. A* 101 (3), 248-254, **1997**.
- (4) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M., Homogeneous catalysis of electrochemical hydrogen evolution by iron(0) porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (16), 3982-3983, **1996**.
- (5) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M., Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins: Synergistic Effect of Weak Brønsted Acids. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (7), 1769-1776, **1996**.
- (6) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M., Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins. Synergistic Effect of Lewis Acid Cations. *J. Phys. Chem.* 100 (51), 19981-19985, **1996**.
- (7) Costentin, C.; Passard, G.; Robert, M.; Saveant, J.-M., Concertedness in proton-coupled electron transfer cleavages of carbon-metal bonds illustrated by the reduction of an alkyl cobalt porphyrin. *Chem. Sci.* 4 (2), 819-823, **2013**.
- (8) Anxolabehere-Mallart, E. Influences supramoléculaires sur la réaction redox Fe^(I)/Fe⁽⁰⁾ (ou Fe⁽⁰⁾ ?) dans les porphyrines de fer. Université Paris Diderot, Paris, **1991**.
- (9) Kumar, B.; Smieja, J. M.; Kubiak, C. P., Photoreduction of CO₂ on p-type Silicon Using Re(bipy-Bu^t)(CO)₃Cl: Photovoltages Exceeding 600 mV for the Selective Reduction of CO₂ to CO. *J. Phys. Chem. C* 114 (33), 14220-14223, **2010**.
- (10) Alenezi, K.; Ibrahim, S. K.; Li, P.; Pickett, C. J., Solar Fuels: Photoelectrosynthesis of CO from CO₂ at p-Type Si using Fe Porphyrin Electrocatalysts. *Chem. Eur. J.* 19 (40), 13522-13527, **2013**.
- (11) Switzer, J. A. Heterojunction photovoltaic device. **1985**.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans le premier chapitre, nous avons dressé un état des lieux des besoins et de la consommation en énergie. A l'heure actuelle, cette énergie provient essentiellement de la combustion de « *carburants* » d'origine fossile, ce qui entraîne des conséquences économiques, sociétales et écologiques préoccupantes. Les limites de ces trois aspects sont en effet en voie d'être atteintes : les ressources aisément exploitables diminuent, ce qui provoque des tensions géopolitiques (localisation des sources) et économiques (augmentation des coûts) ; du point de vue environnemental, de nombreuses études, relayées par le GIEC, ont mis en évidence une accumulation de CO₂ dans l'atmosphère à des niveaux jamais atteints depuis l'avènement de l'ère industrielle, signe d'un déséquilibre global du cycle du carbone. Un des défis de notre temps est donc l'essor des *énergies d'origine renouvelable* (solaire, éolienne, hydraulique, etc.) compatible avec un développement économique de nos sociétés et permettant le maintien de notre niveau de vie à un coût raisonnable, tout en limitant notre impact écologique.

D'un point de vue scientifique, c'est la nature locale et irrégulière de ces énergies d'origine renouvelable qui conduit au développement de moyens de stocker cette énergie, et notamment sous forme de liaisons chimiques. Cela a induit un foisonnement d'études portant sur l'activation de petites molécules (CO₂, H₂O, O₂) susceptibles d'être à la source de nouveaux « *carburants* ». Dans cette optique, la réduction (catalytique) du CO₂ est certainement appelée à jouer un rôle déterminant. En effet, la valorisation de ce composé, non toxique et particulièrement stable, mais considéré comme un déchet et constituant un puissant gaz effet de serre, permettrait à la fois de limiter ses émissions atmosphériques et de générer une forme de « *carburant* » (gazeux ou liquide) facilement stockable et transportable.

Les travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques, réalisés dans notre équipe concernant les *transferts couplés électron-proton* (PCET), que j'ai poursuivis pendant les premiers mois de ma thèse sur l'oxydation de tryptophanes,^a sont intimement liés à ces problématiques. L'exemple le plus connu est l'oxydation de l'eau (*water splitting*) lors de la photosynthèse, processus de type PCET associant catalyse et production d'énergie par les plantes. L'équipe a, par la suite, par extension, démontré l'existence, dans un processus catalytique, d'une étape couplant de manière

^a Les résultats de ces travaux ne sont pas présentés dans ce manuscrit car ne faisant pas partie du cœur du sujet. Ils ont fait l'objet d'une publication : "Proton-coupled electron transfers: pH-dependent driving forces ? Fundamentals and artifacts" J. Bonin, C. Costentin, M. Robert, M. Routier, J-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 14359-14366.

concertée un transfert d'électron, un transfert de proton et une coupure de liaison de la molécule de CO₂.

Parmi l'ensemble des catalyseurs étudiés dans la littérature, que ce soit en catalyse électrochimique ou photochimique, et pour lesquels nous avons dressé un panorama en préambule des chapitres I, II et III, les porphyrines de fer, objets de notre étude, sont des catalyseurs moléculaires particulièrement intéressants : ils sont en effet peu coûteux et faciles à préparer, à base de fer qui est le métal le plus abondant sur Terre, et ont montré, notamment dans les travaux menés dans l'équipe, des propriétés catalytiques absolument remarquables, supérieures à celle de complexes à base de métaux rares (Ru, Re) souvent cités comme étant les meilleurs catalyseurs existants.

Le chapitre II présente notre étude approfondie de la *catalyse photochimique homogène* de la réduction du CO₂ par trois porphyrines de fer (Fe**TPP**Cl, Fe**TDHPP**Cl, et Fe**DF₅DDHPP**Cl) en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons (la triéthylamine). Cette étude a permis de mettre en évidence des différences fondamentales entre les trois porphyrines. De plus, les résultats obtenus diffèrent de ceux reportés dans la littérature, que ce soit en catalyse électrochimique moléculaire ou en photochimique. Notre analyse comparée des conditions expérimentales, des résultats obtenus pour ces trois porphyrines, et de l'effet de l'ajout d'un acide faible de Brønsted (le trifluoroéthanol), nous ont permis d'élaborer un mécanisme réactionnel. En particulier, la génération *in situ* dans cette approche photochimique homogène d'un acide fort crée une compétition pour l'espèce catalytiquement active (état Fe⁰ de la porphyrine) entre la réduction des protons en H₂ et celle du CO₂ en CO. En outre, nous avons montré qu'il existe une frontière critique du domaine d'irradiation en-deçà de laquelle la réduction du CO₂ est effectivement réalisée mais qui provoque, en parallèle, une dégradation rapide du catalyseur moléculaire, limitant *de facto* son efficacité et sa longévité.

Ces résultats nous ont permis de corréler la structure moléculaire des porphyrines au mécanisme proposé, par ailleurs en accord avec les études menées en électrochimie. En particulier, la stabilité de l'adduit formé entre le CO₂ et la porphyrine au degré d'oxydation 0 est un paramètre crucial : en effet, lorsque l'adduit est stabilisé par liaisons hydrogènes, comme dans le cas de Fe**TDHPP** et Fe**DF₅DDHPP**, sa formation est favorisée mais la rupture de la liaison C-O, préalable à la libération de CO, nécessite l'apport d'un électron supplémentaire par une autre molécule plus réductrice. Dans ce cas de figure, l'approche photochimique homogène est donc intrinsèquement limitée par la nécessité d'un tel donneur et par le caractère bimoléculaire de cette réaction. Au

contraire, lorsque l'adduit n'est pas ou peu stabilisé, comme dans le cas de Fe^TPP, le transfert d'électron nécessaire à la rupture de liaison C-O est certes intramoléculaire, mais la formation de l'adduit est lente et réversible, conduisant à terme à une production majoritaire de H₂.

Ayant mis en évidence que les conditions requises pour la photoréduction homogène « directe » de CO₂ étaient intrinsèquement associées à une dégradation rapide de la porphyrine et à une compétition entre la réduction de CO₂ et celle des protons, nous avons ensuite abordé l'utilisation d'un photosensibilisateur (Ir(ppy)₃). L'objectif était à la fois de pouvoir s'affranchir du donneur sacrificiel d'électrons, supprimant ainsi la source d'acide fort, mais également de pouvoir utiliser une irradiation moins énergétique (dans le visible, donc compatible avec une approche solaire), limitant ainsi la dégradation de la porphyrine, et conduisant donc à de meilleures performances catalytiques. Des TON obtenus de l'ordre de 80, une meilleure sélectivité et une évolution linéaire des quantités de gaz produites sont venues valider cette approche, qui est actuellement en cours d'approfondissement.

Dans le chapitre III, nous présentons une dernière stratégie permettant de réaliser la photoréduction de CO₂ sans donneur sacrificiel et sous irradiation visible, *via* un couplage des approches électro- et photo-catalytiques. Pour cela, nous avons mis au point un système *photoélectrocatalytique moléculaire homogène* associant une photoélectrode semi-conductrice (en *p*-Si) et une porphyrine de fer en solution. Nos résultats montrent que la performance de ce système est contrainte par la sensibilité de la surface de *p*-Si vis-à-vis de sa réoxydation par des traces d'oxygène. Un travail important de développement expérimental a été mené afin de limiter la désactivation de la photoélectrode, ce qui a permis la réduction de CO₂ à des potentiels moins négatifs de 350 mV par rapport à ceux sur électrode de carbone, avec des densités de courant remarquables (de l'ordre de 1 mA à -1,2 V *vs.* ECS). Ceci montre la validité de cette stratégie *photoélectrochimique*, et conduit actuellement au développement de nouvelles photoélectrodes, plus robustes et présentant moins de contraintes de préparation. Pour cela, nous avons entrepris l'élaboration de photoélectrodes composées d'un oxyde de cuivre (CuO) déposé en couche mince sur un support conducteur transparent tel que l'ITO. Notre première approche est d'employer des méthodes de chimie douce (par bains ou par *dip coating*) à partir de composés au cuivre peu chers (sels de cuivre ou nanoparticules commerciales). Nous aborderons ensuite le greffage du catalyseur moléculaire sur ces *photoélectrodes* (en modifiant la porphyrine pour faciliter son accroche) pour améliorer les processus de transfert d'électron et obtenir d'encore meilleures performances catalytiques.

Cette thèse a nécessité la mise en œuvre d'un important travail de caractérisation, faisant appel à de nombreuses techniques (spectroscopies, chromatographies, électrochimie), mais également d'élaboration de conditions expérimentales et de conception de cellules de mesure originales, qui sont l'objet du chapitre IV.

A mon sens, l'approche moléculaire pour la photoréduction du dioxyde de carbone est une bonne stratégie, car un *catalyseur moléculaire*, et en particulier un complexe de métal de transition, est un atout pour assurer une catalyse rapide et une bonne sélectivité du système grâce à des interactions spécifiques. Cependant, une approche moléculaire *homogène* comporte des limitations très importantes : en particulier, la génération de la forme active du catalyseur, puis la formation de l'adduit avec CO₂ (et son évolution ultérieure) impliquent des réactions bimoléculaires entre des espèces instables en concentrations faibles, rendant ces processus peu efficaces. Par ailleurs, l'ajout d'un donneur sacrificiel d'électrons implique la présence d'espèces radicalaires dans le milieu, ce qui peut, comme nous l'avons vu, interférer dans le processus et conduire à la désactivation du catalyseur. L'approche *photoélectrochimie moléculaire hétérogène* constitue donc une approche cohérente, car elle ne nécessite pas de donneur sacrificiel, et le greffage du catalyseur sur une surface augmente fortement la concentration locale de sa forme active par rapport à l'approche homogène. On pourrait alors décrire un système idéal comme étant composé d'un catalyseur moléculaire efficace et peu cher fixé sur une photoélectrode robuste et stable dans les conditions de la catalyse, et tous deux à base de métaux non nobles. Cette approche idéale permettrait sans doute de réaliser l'autre versant du problème, à savoir une (photo)oxydation, par exemple de l'eau, créant ainsi un système complet de catalyse photoélectrochimique pour le stockage des énergies d'origine renouvelable.

PUBLICATIONS

Conformément à la tradition de l'équipe, les auteurs des publications sont classés par ordre alphabétique.

♦ Bonin, J.; Costentin, C.; Louault, C.; Robert, M.; Routier, M.; Savéant, J.-M., « Intrinsic Reactivity and Driving Force Dependence in Concerted Proton–Electron Transfers to Water Illustrated by Phenol Oxidation », *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 107 (8), 3367–3375, **2010**.

♦ Bonin, J.; Routier, M., « Transient Absorption Spectroscopy Studies of Proton-Coupled Electron Transfers », *Artificial Photosynth.* 1, 6–15, **2013**.

♦ Bonin, J.; Costentin, C.; Robert, M.; Routier, M.; Savéant, J.-M., « Proton-Coupled Electron Transfers: pH-Dependent Driving Forces? Fundamentals and Artifacts », *J. Am. Chem. Soc.* 135 (38), 14359–14366, **2013**.

♦ Bonin, J.; Chaussemier, M.; Robert, M.; Routier, M., « Homogeneous Photocatalytic Reduction of CO₂ to CO Using Iron(0) Porphyrins Catalysts: Mechanism and Intrinsic Limitations », *ChemCatChem* 6 (11), 3200–3207, **2014**.

♦ Bonin, J.; Robert, M.; Routier, M., « Selective and Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction to CO Using Visible Light and an Iron Based Homogeneous Catalyst », *J. Am. Chem. Soc.*, **Just Accepted**, DOI: 10.1021/ja510290t.

❖ En cours de rédaction (titre provisoire)

♦ Bonin, J.; Robert, M.; Routier, M., Photoelectroreduction of Carbon Dioxide at semiconducting photoelectrodes with Iron(0) Porphyrins as Molecular Catalysts.

RESUME

La transition vers l'utilisation des énergies d'origine renouvelable est un enjeu majeur pour notre société. Elle implique cependant de développer des moyens pour stocker et transporter l'énergie produite, ce que permet, sous forme de liaisons chimiques, l'activation de petites molécules telles que CO₂, O₂ et H₂O. Dans ce cadre, notre travail a porté sur la photoréduction catalytique de CO₂ par trois porphyrines de fer qui possèdent des propriétés électrocatalytiques remarquables. Dans un premier temps, nous avons mis en œuvre une approche *photochimique moléculaire homogène*. Une analyse détaillée des résultats obtenus avec ces trois porphyrines, ainsi que de l'effet de l'ajout d'un acide de Brønsted faible, nous a permis de proposer un mécanisme réactionnel corrélant les comportements des porphyrines avec leur structure moléculaire. De plus, par une étude attentive des conditions expérimentales, nous avons mis en évidence que les conditions nécessaires à la catalyse induisaient une dégradation des porphyrines, limitant d'autant leurs performances catalytiques. Constatant les limites de cette approche, l'utilisation d'un *photosensibilisateur* a été abordée, et les résultats préliminaires ont montré une amélioration nette de la catalyse et une longévité accrue du système. Dans un deuxième temps, nous avons étudié une *approche photoélectrocatalytique moléculaire homogène* utilisant des photoélectrodes en *p*-Si et ces mêmes porphyrines en solution. Malgré des performances contraintes par l'instabilité des photoélectrodes vis-à-vis de O₂, une catalyse de la réduction de CO₂ avec un photovoltage de 350 mV a été obtenue, démontrant la validité de cette approche. De nouvelles photoélectrodes à base d'oxyde de cuivre sont en cours d'élaboration, afin de parer au manque de stabilité du silicium et ainsi obtenir une catalyse efficace et durable.

ABSTRACT

The transition from fossil fuels to renewable energy sources is a major challenge in today's society. The first step to address this challenge is to find a way to store and carry this energy, which can be done under the form of chemical bonds through the activation of small molecules like CO₂, O₂ and H₂O. In this context, our work was focused on the catalytic photoreduction of carbon dioxide by three iron porphyrins showing remarkable electrocatalytic properties. We have first studied a *homogeneous molecular photochemical approach*. A careful analysis of the results, comparing the three porphyrins and the effect of the addition of a weak Brønsted acid, allowed us to propose a reaction mechanism correlating the different behaviour of the porphyrins with their molecular structures. Furthermore, a detailed analysis of the experimental conditions required for the catalysis revealed that they induced the degradation of the porphyrins. To overcome these limits, we studied the use of a *photosensitizer*, resulting in improved catalytic performances and higher system stability. We also studied a *homogeneous molecular photoelectrochemical approach*, using *p*-type Si photoelectrodes. We observed the reduction of CO₂ with a photovoltage of 350 mV, thus validating this strategy, but the process is limited by the sensitivity of the photoelectrodes towards O₂. We are currently developing new electrodes made of copper oxide to obtain better catalytic performances and a higher stability.