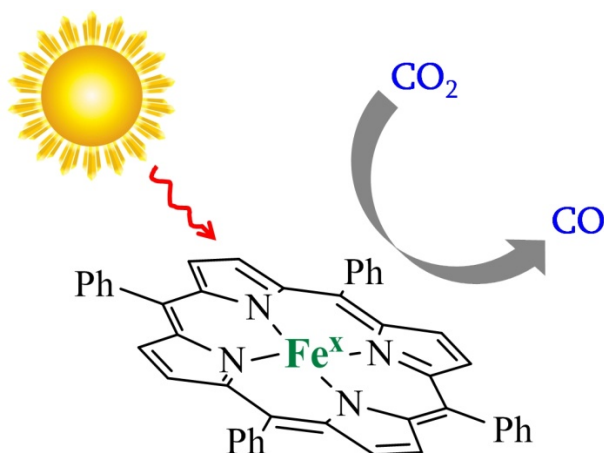


## Catalyse photochimique de la réduction du dioxyde de carbone par des porphyrines de fer

### 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  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Dans ce cadre, notre travail a porté sur la photoréduction catalytique de  $\text{CO}_2$  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  $\text{O}_2$ , une catalyse de la réduction de  $\text{CO}_2$  avec un photovoltage de 350 mV a été obtenu, 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.

## Photochemical catalysis of carbon dioxide reduction with iron porphyrins

### 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 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. 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 CO<sub>2</sub> with a photovoltage of 350 mV, thus validating this strategy, but the process is limited by the sensitivity of the photoelectrodes towards O<sub>2</sub>. We are currently developing new electrodes made of copper oxide to obtain better catalytic performances and a higher stability.