

De l'araignée aquatique au catalyseur bioinspiré pour la transformation du CO₂ en carburants

Une équipe du Collège de France et du CNRS¹ vient de mettre au point un catalyseur sélectif à base de cuivre capable de transformer le dioxyde de carbone en carburants. Ces résultats sont publiés dans *Nature Materials*.

Cette approche originale s'inspire de stratégies d'organismes vivants observées dans la nature.

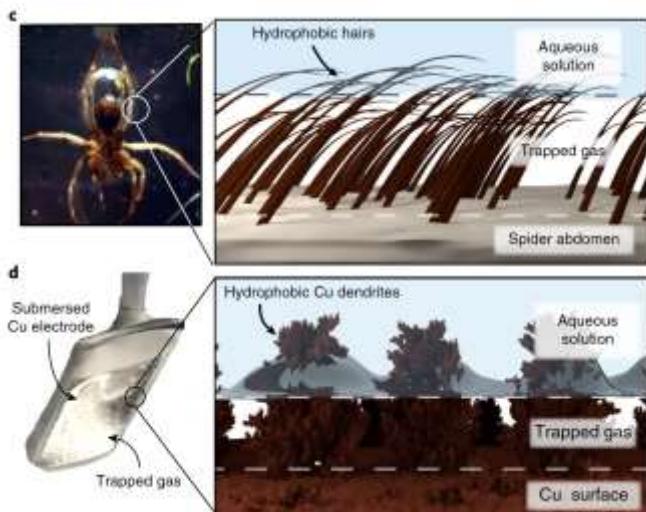
La transformation du dioxyde de carbone (CO₂) en molécules carbonées pour l'industrie chimique (alcools par exemple) et en carburants (hydrocarbures de type alcènes ou alcanes, par exemple) constitue une stratégie de plus en plus développée dans les laboratoires académiques et industriels. En effet, s'affranchir des sources carbonées fossiles traditionnelles, et développer des procédés de synthèse chimique à partir de nouvelles sources de carbone, constitue une réponse à la crise climatique.

Le CO₂ de l'atmosphère, ou plus sûrement celui capturé dans les grands centres industriels d'émission de ce gaz (raffineries, cimenteries, centrales thermiques, etc.), peut être l'un de ces précurseurs carbonés de nature à nous faire basculer vers une chimie plus verte. Si par ailleurs l'énergie utilisée pour les réactions de transformation du CO₂ est une énergie renouvelable et intermittente, de tels procédés ont l'avantage de permettre un stockage de cette énergie sous une forme chimique durable. Ainsi les transformations discutées dans cette publication peuvent utiliser de l'énergie électrique « solaire » pour alimenter un électrolyseur où le CO₂ est converti (par électroréduction) en produits carbonés divers. Ces électrolyseurs utilisent l'énergie électrique pour oxyder l'eau (et produire ainsi du dioxygène et des ions hydrogène) à une électrode (anode) et réduisent le dioxyde de carbone à l'autre électrode (cathode), où se produit également une réduction des ions hydrogène en gaz hydrogène.

En raison de la grande stabilité du CO₂ et de la complexité des réactions de sa transformation, la mise en œuvre pratique de ces procédés nécessite le développement de catalyseurs efficaces, peu coûteux, stables et sélectifs. Le métal le plus prometteur pour les électrocatalyseurs de demain est le cuivre, mais celui-ci souffre encore de défauts majeurs : efficacité insuffisante et faible sélectivité. En particulier, la réduction de l'eau utilisée comme solvant « vert » dans ces dispositifs entre en compétition avec la réduction du CO₂, car l'eau est plus efficacement transformée en hydrogène. Cette

¹ Les laboratoires impliqués sont : l'Institut de recherche de chimie Paris (IRCP, CNRS/Chimie ParisTech), l'Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC, CNRS/MNHN/Sorbonne Université), le Laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC, CNRS/École polytechnique).

concurrence conduit à des rendements en produits carbonés trop faibles pour être rentables.



Effet plastron. Utilisation d'une surface hydrophobe pour piéger une couche de gaz au niveau de l'interface solution-solide. Ceci est illustré par la respiration subaquatique d'une araignée en plongée (en haut à gauche) et par une surface hydrophobe en cuivre dendritique servant de catalyseur pour l'électroréduction du CO₂ aqueux (en bas à droite). La photo de l'araignée est adaptée de Seymour et Hetz, avec l'autorisation de la Fondation *The Company of Biologists*.

L'équipe de Marc Fontecave, professeur au Collège de France et titulaire de la chaire Chimie des processus biologiques, et de Victor Mougel, chargé de recherche du CNRS, vient de développer une nouvelle stratégie pour rendre des matériaux catalytiques à base de cuivre beaucoup plus sélectifs pour la réduction du CO₂ en hydrocarbures. Cette stratégie tire une partie de son originalité dans le fait qu'elle s'inspire d'une stratégie naturelle développée par les araignées aquatiques pour maintenir, sous l'eau, à la surface de leur abdomen et de leurs pattes, des bulles d'oxygène leur permettant de respirer dans l'eau. Pour cela, elles utilisent l'« effet plastron » qui met à profit la pilosité de surface de leurs pattes et abdomens, hautement hydrophobes, donc repoussant l'eau et retenant efficacement des bulles d'oxygène.

Considérant qu'une des clés pour l'amélioration de la sélectivité des catalyseurs à base de cuivre résidait d'une part dans l'accumulation du gaz CO₂ et d'autre part dans une élimination de l'eau à la surface du matériau, les chercheurs se sont inspirés de cet « effet plastron » décrit ci-dessus. En attachant simplement sur cette surface une couche de fils hydrophobes (ici des chaînes alkyles), qui d'une certaine façon miment les poils de l'araignée, ils ont radicalement changé la sélectivité de ce catalyseur favorisant la transformation du CO₂ au détriment de la réduction de l'eau. Le résultat est impressionnant : alors que le catalyseur non modifié produit de l'éthylène avec un rendement faible de 9 % et de l'éthanol avec un rendement de 4 %, le catalyseur modifié produit de l'éthylène avec un rendement de 56 % et de l'éthanol avec un rendement de 17 %, s'accompagnant d'une chute drastique du rendement en hydrogène. L'éthylène et l'éthanol sont des produits particulièrement intéressants pour l'industrie chimique. En effet, le premier est le précurseur d'un grand nombre de polymères tandis que le second est à la fois un produit de base de l'industrie et un carburant. Sur un plan plus fondamental, ces travaux montrent pour la première fois de façon très claire l'importance de l'hydrophobie des surfaces des matériaux catalytiques pour une transformation

sélective du CO₂. Ils ouvrent des perspectives nouvelles en matière d'optimisation des catalyseurs pour les électrolyseurs de demain.



Le Pr **Marc FONTCAVE** est le titulaire de la chaire Chimie des processus biologiques du Collège de France.

Il est directeur du Laboratoire de chimie des processus biologiques (CNRS/Collège de France) et a reçu la médaille d'argent du CNRS en 2004.

Crédit : Collège de France / Patrick Imbert

Références de l'article :

Bio-inspired hydrophobicity promotes CO₂ reduction on a Cu surface

D. Wakerley, S. Lamaison, F. Ozanam, N. Menguy, D. Mercier, P. Marcus, M. Fontecave, V. Mougel. *Nature Materials* (Volume 18 Issue 8, August 2019). DOI : <https://www.nature.com/articles/s41563-019-0445-x>.

Ressources mises à disposition par le Collège de France et liens :

- Pr Marc FONTCAVE - Chaire Chimie des processus biologiques – Biographie : <https://www.college-de-france.fr/site/marc-fontecave/biographie.htm>
- Pr Marc FONTCAVE - Enseignement 2018-2019 - Catalyse hétérogène et activation de petites molécules (II) – Agenda et vidéos des interventions : <https://www.college-de-france.fr/site/marc-fontecave/course-2018-2019.htm>
- Collège de France, *Pr Marc FONTCAVE - Chaire Chimie des processus biologiques : présentation de l'enseignement - Série Les CourTs du Collège de France* (4 vidéos surtitrées). 2018 :
 - Catalyse hétérogène et activation de petites molécules (5'05) - <https://bit.ly/2YvEtq0>
 - Chimie bio-inspirée (1'55) - <https://bit.ly/2KkjFcw>
 - La révolution de la chimie verte (1'21) - <https://bit.ly/31ooJ50>
 - S'inspirer de la nature pour produire de l'hydrogène (2'34) - <https://bit.ly/2KhGjC>

Ressources mises à disposition par le CNRS et liens :

- Une plante artificielle pour des carburants durables | INC - Résultats scientifiques - Chimie verte - Energie - Communiqué de presse du CNRS (publication LCPB / Marc Fontecave), 18-avr-2019 : <https://www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/une-plante-artificielle-pour-des-carburants-durables>

À propos du Collège de France :

Le **Collège de France** est un établissement public d'enseignement supérieur et de recherche unique en France et sans équivalent dans le monde. Depuis sa fondation en 1530, il répond à une double vocation : être à la fois le lieu de la recherche fondamentale la plus audacieuse et celui de son enseignement à tous, sans condition d'inscription. On enseigne au Collège de France « le savoir en train de se constituer dans tous les domaines des lettres, des sciences ou des arts », et on y mène une recherche de pointe en partenariat avec de grandes institutions scientifiques. La grande majorité des enseignements du Collège de France sont librement accessibles sur internet.

En savoir plus sur www.college-de-france.fr

À propos du CNRS :

Le **Centre national de la recherche scientifique** est le principal organisme public de recherche en France et en Europe. Il produit du savoir pour le mettre au service de la société, innove et crée des entreprises. Avec près de 32 000 personnes, un budget de 3,4 milliards d'euros et une implantation sur l'ensemble du territoire national, le CNRS exerce son activité dans tous les champs de la connaissance, en s'appuyant sur plus de 1100 laboratoires. Avec 22 lauréats du prix Nobel et 12 de la Médaille Fields, le CNRS a une longue tradition d'excellence. Le CNRS mène des recherches dans l'ensemble des domaines scientifiques, technologiques et sociétaux : mathématiques, physique, sciences et technologies de l'information et de la communication, physique nucléaire et des hautes énergies, sciences de la planète et de l'Univers, chimie, sciences du vivant, sciences humaines et sociales, environnement et ingénierie.

Pour en savoir plus www.cnrs.fr.

Contact pour la presse et les médias :

M. Guillaume Kasperski (Collège de France), chargé des relations avec la presse et les médias : presse@college-de-france.fr ; tél. : + 33 1 44 27 12 72

Mme Samira Techer (CNRS), Direction de la communication – Bureau de presse : presse@cnrs.fr ; tél. : +33 1 44 96 46 37