

# **Projet 1 : Photosynthèse artificielle : transformation de l'eau et du dioxyde de carbone en carburants**

Responsables : Marc Fontecave, Caroline Mellot-Draznieks

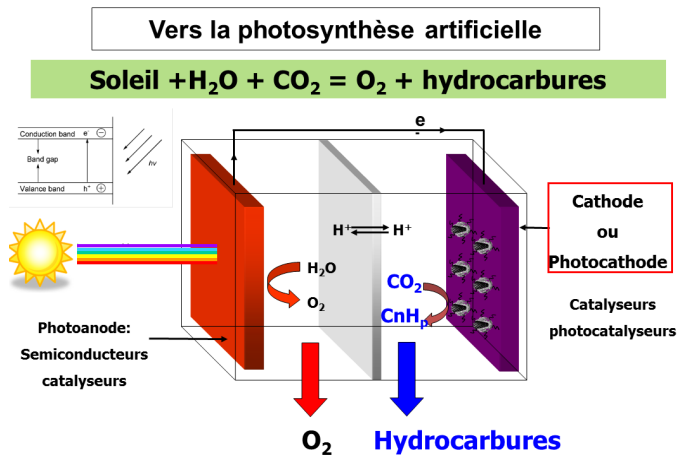
## **Personnels permanents impliqués :**

Caroline Mellot-Draznieks (DR1 CNRS), Yun Xu-Li (IR HC CNRS), Philippe Simon (IR2 CNRS), Maria Gomez-Mingot (IR CDF), Tran Ngoc Huan (IR CDF), and Marc Fontecave (Pr CDF)

L'un des enjeux du 21<sup>ème</sup> siècle est celui de l'énergie. La limitation des carburants fossiles (pétrole, gaz, charbon) et la nécessité de limiter les émissions de CO<sub>2</sub>, un gaz à effet de serre, vont se traduire par un développement des recherches visant à valoriser le CO<sub>2</sub> comme source de carbone pour le transformer en molécules organiques riches en énergie et notamment en hydrocarbures. L'une des stratégies les plus fascinantes est celle utilisée par la nature, à travers le processus complexe de la photosynthèse qui utilise l'énergie solaire pour réaliser la réduction du CO<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>O, thermodynamiquement défavorable. La photosynthèse permet de stocker l'énergie solaire sous forme de biomasse à haut contenu énergétique ou, en l'absence de CO<sub>2</sub>, sous forme d'hydrogène par décomposition de l'eau. Cette réaction requiert d'une part des photosensibilisateurs pour l'absorption de photons et la séparation des charges et d'autre part des catalyseurs pour accélérer les processus multiélectroniques mis en œuvre dans la réduction des protons et du CO<sub>2</sub> (cathode et photocathode) et l'oxydation de l'eau (anode et photoanode).

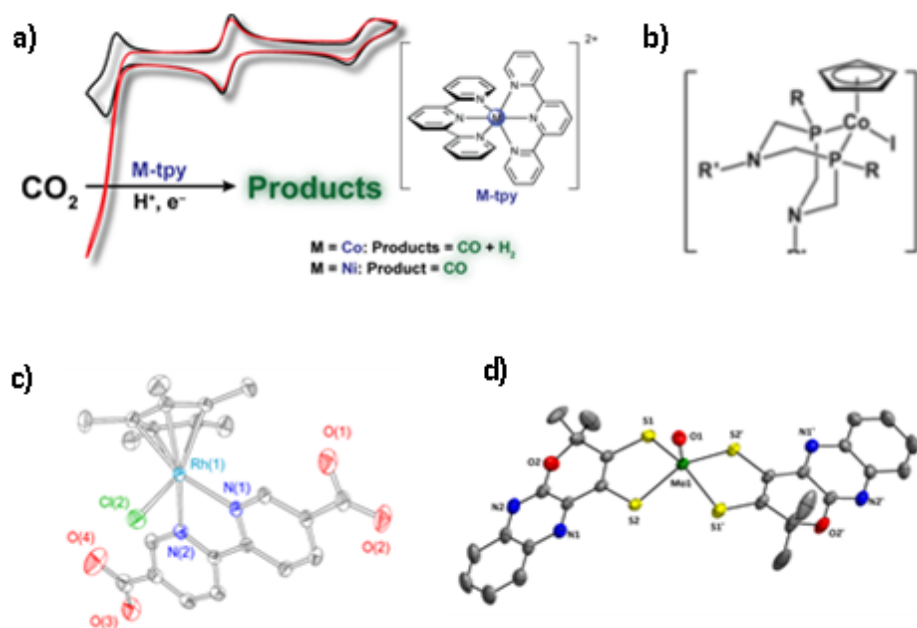
Un système photosynthétique artificiel doit d'abord contenir un collecteur de photons efficace, absorbant un large spectre de la lumière visible du soleil. Ces photosensibilisateurs, moléculaires ou matériaux semi-conducteurs, sont doués de propriétés optimisées de conduction de charges, de stabilisation d'états excités, de séparation des charges, et de couplage avec des catalyseurs. Ces derniers constituent l'autre élément important du dispositif. Ce sont eux qui vont permettre d'utiliser efficacement les trous pour l'oxydation de l'eau et les électrons excités pour les fixer sur les protons (production d'hydrogène) ou sur la molécule de CO<sub>2</sub> (production de CO, acide formique, méthanol, hydrocarbures). Une autre stratégie consiste à coupler un panneau solaire, qui transforme l'énergie solaire en électricité, à un électrolyseur, dans lequel l'énergie électrique est transformée et stockée sous la forme d'une énergie chimique. Dans le cas de l'électrolyse, on peut utiliser des électrodes métalliques solides qui assurent à la fois des fonctions de conduction d'électrons et de catalyse ou bien des catalyseurs moléculaires solubles, qui sont ensuite greffés sur des électrodes ou incorporés à des matériaux poreux déposés sur l'électrode.

Les différents types de catalyseurs sont développés au laboratoire : catalyseurs hétérogènes, catalyseurs moléculaires (organométalliques) et métalloenzymes (naturelles ou artificielles), catalyseurs hybrides. C'est une approche bioinspirée, encore peu mise en œuvre, qui est suivie au laboratoire pour mettre au point notamment ces nouveaux catalyseurs, solides ou moléculaires de préférence à base de métaux non nobles et abondants (Fe, Cu, Co, Ni). Dans le cas des systèmes moléculaires et enzymatiques, diverses stratégies d'hétérogénéisation de ces catalyseurs sont mises en œuvre pour construire de nouveaux photosystèmes ou des matériaux solides d'électrodes et de photoélectrodes. Enfin, nous développons différents dispositifs électrochimiques (cellules en flux, électrodes à diffusion de gaz) et photochimiques.



Ce projet se développe selon plusieurs axes :

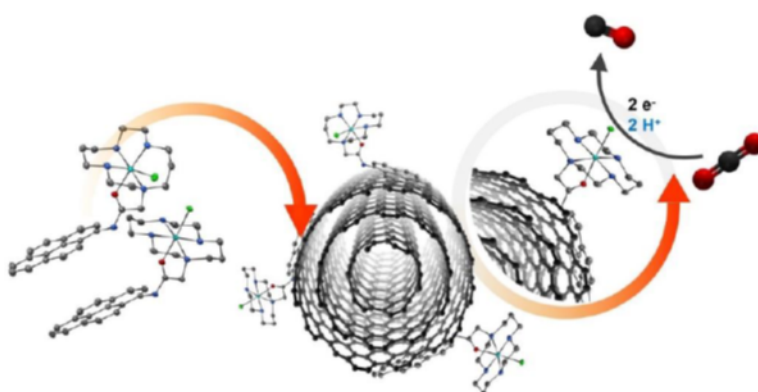
- **Synthèse et caractérisation de complexes moléculaires catalysant la réduction du CO<sub>2</sub> ou de l'eau (catalyse homogène)**
  - Nouveaux catalyseurs moléculaires mononucléaires à base de Cobalt (Co), Nickel (Ni), Rhodium (Rh) et Rhénium (Re) (**Figure 1a-c**)
  - Complexes dithiolènes de Molybdène (Mo), Tungstène (W) ou de Nickel (Ni), dont la structure est inspirée des sites actifs des formiate déshydrogénases (**Figure 1d**)
  - Complexes hétéropolynucléaires combinant Molybdène (Mo) et Cuivre (Cu) ou Fer (Fe) et Nickel (Ni) s'inspirant des sites actifs de certaines CO déshydrogénases de classe II



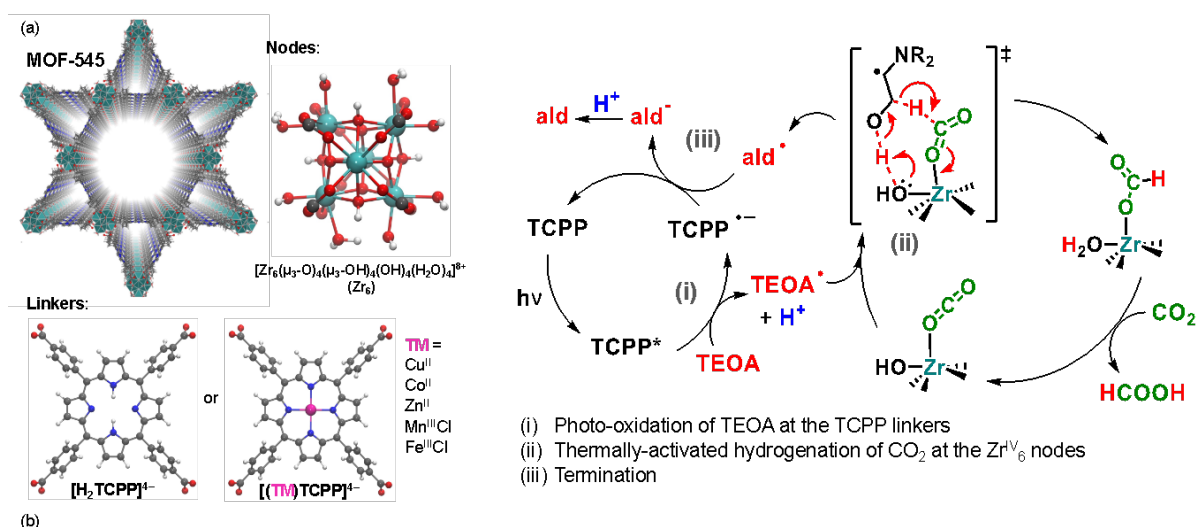
**Figure 1:** a) Cyclo-voltammogrammes de complexes de terpyridine au Cobalt ou au Nickel pour la réduction du CO<sub>2</sub> en CO en présence de CO<sub>2</sub> (*Chem Soc. Rev.* **2017**, *46*, 761-796); b) Complexe de Cobalt catalysant la réduction du CO<sub>2</sub> en acide formique (*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3685-3696); c) Complexe de Rhodium catalysant la réduction du CO<sub>2</sub> en acide formique (*Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 6893-6903); d) Complexe de dithiolène au Molybdène mimant le site actif d'une formiate déshydrogénase (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 17033-17037).

● Vers des catalyseurs hétérogènes pour l'oxydation de l'eau et la réduction des protons et du CO<sub>2</sub>.

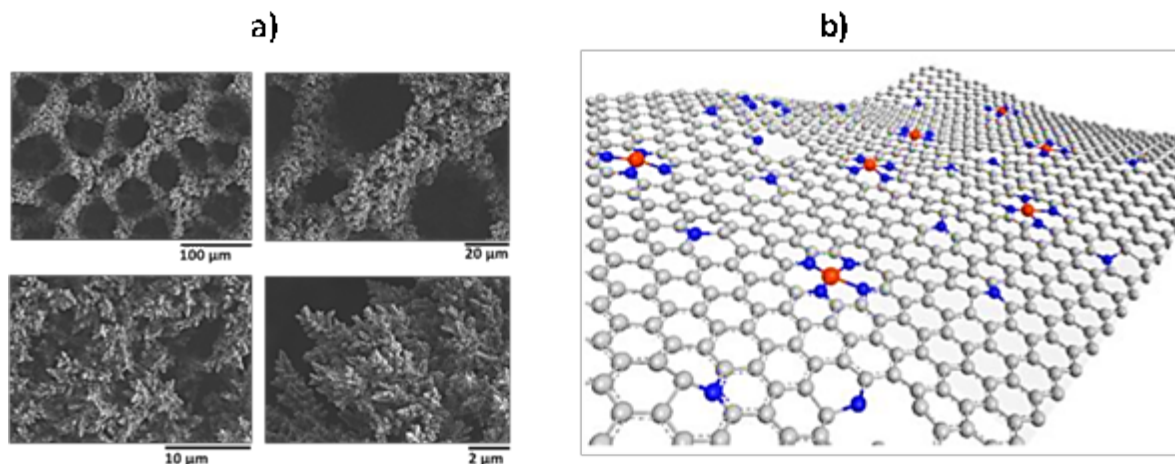
- Par greffage covalent des complexes moléculaires sur des surfaces d'électrodes (**Figure 2**) et par électrodéposition de métaux à partir des précurseurs moléculaires
- Par incorporation, covalente ou non, de complexes catalytiques ou photosensibles au sein de polymères de coordination ou MOFs (Metal-Organic Frameworks) et leur préparation en couches minces. La Figure 3 illustre les propriétés photocatalytiques d'un MOF à base de porphyrine capable de réduire le CO<sub>2</sub> en formiate et le mécanisme élucidé par calculs DFT.
- Par électrodéposition de métaux et d'oxydes métalliques à partir de sels métalliques, conduisant par exemple à des catalyseurs poreux dendritiques (**Figure 4a**), et par dopage de (nano)matériaux carbonés avec de l'azote et des métaux (Fe, Cu) (**Figure 4b**).



**Figure 2 :** Catalyseur hétérogène moléculaire, pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub>, obtenu par immobilisation d'un complexe Ni(cyclam), portant un groupement pyrène, sur des nanotubes de carbone (*ChemSusChem*, **2020**, 13, 6449-6456).



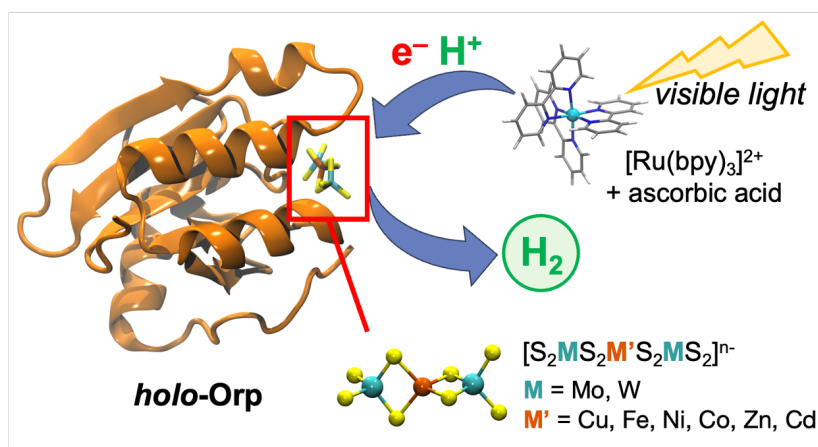
**Figure 3 :** A gauche : structure cristalline et composants du MOF-545 à base de porphyrines et de clusters de Zirconium, photocatalytique pour la réduction du CO<sub>2</sub>. A droite ; mécanisme élucidé par calculs DFT : les porphyrines étant photosensibles, les clusters de Zirconium fixant le CO<sub>2</sub>, le TEOA (triéthanolamine) jouant le rôle de donneur d'hydrure (*J. Mater. Chem. A*, **2023**, 10 (35), pp.18103-18115.).



**Figure 4 :** a) Des matériaux poreux dendritiques à base de cuivre pour la réduction du CO<sub>2</sub> en éthylène (*Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, 116, 9735-9740; *Nature Materials* **2019**, 18, 1222-1227) et l'oxydation de l'eau (*Angewandte Chemistry* **2017**, 56, 4792– 4796); b) Des matériaux carbonés dopés à l'azote et au cuivre pour la réduction sélective du CO<sub>2</sub> en éthanol (*Angew. Chem.* **2019**, 58, 15098-15103).

### ● Préparation et étude d'enzymes artificielles

La combinaison de protéines réceptrices bien choisies et de catalyseurs peut conduire à de nouvelles « enzymes » dites artificielles qui ont l'avantage de pouvoir être optimisées à la fois par modification chimique du catalyseur et par ingénierie de la protéine (mutagenèse dirigée). Cette approche originale est utilisée pour construire des hydrogénases artificielles (**Figure 6**) mais aussi des CO<sub>2</sub> réductases, qui catalysent la réduction du CO<sub>2</sub> en CO.

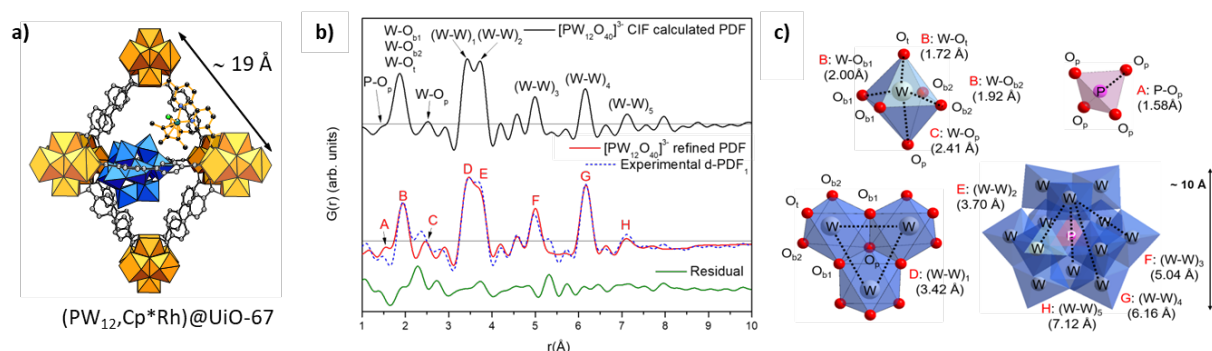


**Figure 6.** Hydrogénase artificielle résultant de la fixation de clusters hétéro-diméalliques sur une protéine (ORP : Orange Protein). *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 13640.

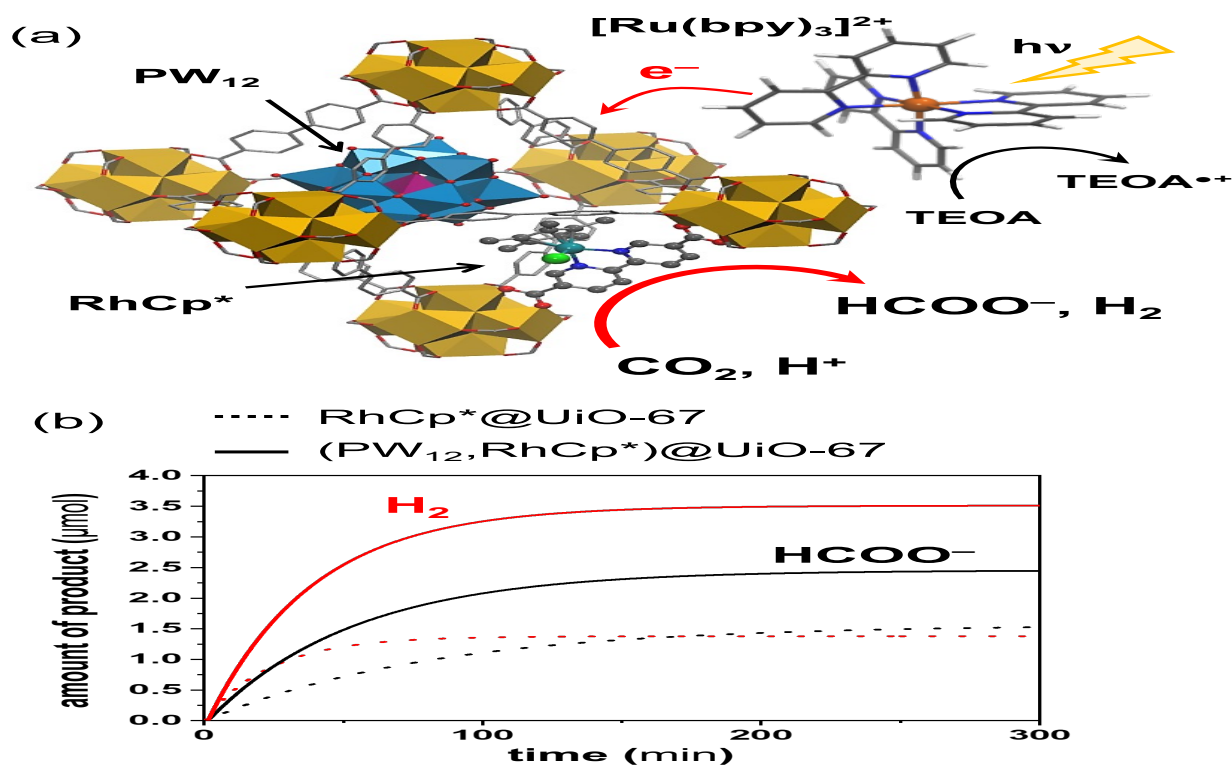
### ● Etude de ces systèmes chimiques et enzymatiques

- du point de vue de leurs propriétés électrocatalytiques pour l'oxydation de l'eau et la réduction des protons ou du dioxyde de carbone (analyses électrochimiques : voltammétrie cyclique, électrolyses)
- du point de vue de leurs propriétés catalytiques dans des systèmes photochimiques en association avec des photosensibilisateurs, organiques ou inorganiques, et des donneurs (ou accepteurs) sacrificiels d'électrons
- du point de vue structural, par la mise en œuvre de techniques de diffraction PDF (Pair Distribution Function) et l'analyse des profils (**Figure 7**).

- du point de vue théorique pour élucider la structure atomique et les propriétés électroniques par des calculs DFT, et l'élucidation de mécanismes réactionnels de catalyseurs moléculaires (**Figure 8a**) ou de solides hybrides poreux fonctionnalisés de type POM@MOF (**Figure 8b**).



**Figure 7.** (a) Positionnement du POM dans le composite  $(PW_{12}, Cp^*Rh)@UiO-67$  obtenu grâce aux simulations Monte Carlo et aux calculs DFT-D3. (b) Comparaison de la PDF calculée d'un  $PW_{12}$  isolé (noir) et de la PDF différentielle (d-PDF) expérimentale du  $PW_{12}$  dans UiO-67 (ligne pointillée bleue), superposée à la d-PDF affinée (rouge) ajustée à l'aide du modèle structural du  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  à partir du fichier CIF, et le profil résiduel (vert). Les labels A-H des pics correspondent aux distances affinées indiquées dans le POM illustré en (c) pour le tétraèdre  $PO_4$ , l'octaèdre  $WO_6$ , le trimère d'octaèdres  $WO_6$  et dans la structure du polyoxométalate  $PW_{12}$  complète (Mellot-Draznieks et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9428–9438).

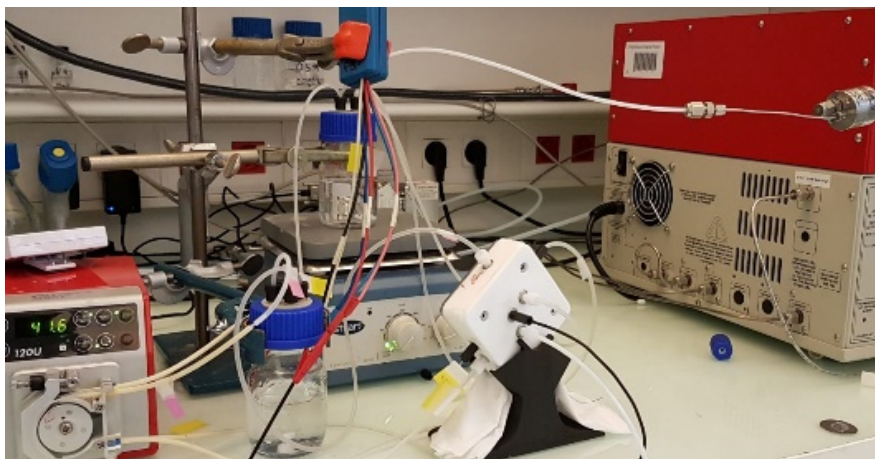


**Figure 8:** Mécanisme proposé pour la réduction du  $CO_2$  en acide formique (a) par un complexe dinucléaire Mo-Cu, mimant le site actif de CO-déshydrogénases (*Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5503–5510) ; (b) par le solide hybride  $(PW_{12}, Rh)@UiO-67$ , mettant en évidence de rôle clé du polyoxométalate comme relais d'électrons. (*ACS Catalysis* **2022**, *12*, 9244–9255).



## ● Mise en forme de ces systèmes au sein de dispositifs technologiques

Les molécules (photosensibilisateurs et catalyseurs) et matériaux (semi-conducteurs et catalyseurs) les plus efficaces sont utilisés pour développer des cellules électrochimiques ou photoélectrochimiques permettant de coupler l'oxydation de l'eau (anode) à la réduction du CO<sub>2</sub> ou de l'eau (cathode), la source d'électrons étant préférentiellement un système externe photovoltaïque (*Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, 116, 9735-9740). Différents types d'électrodes/électrolyseurs sont développés (électrodes à diffusion de gaz, cellule à flux dynamique...) (**Figure 9**).



**Figure 9:** une cellule électrochimique en flux (au centre) couplée à un chromatographe pour la détection des produits de réaction en ligne (voir *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, 116, 9735-9740).

## Méthodes et expertises

- synthèse organique, organométallique
- synthèse et caractérisation de matériaux
- Chimie de coordination
- Electrochimie
- Photochimie
- Réacteurs d'hydrogénation
- Chimie théorique (VASP, Gaussian...)
- Plate-forme analytique (chromatographie gazeuse, échanges d'ions, HPLC,...)
- Plate-forme de cristallographie des protéines (boite à gants, robots...)
- Spectroscopies optiques
- Clonage, expression, purification des protéines
- Biologie moléculaire : mutagénèse dirigée...

## Collaborations

- Carlos Sanchez-Sanchez, Sorbonne Université (électrochimie moléculaire)
- Thibault Cantat, CEA Saclay (réactions tandem)
- Mohamed Atta, CEA Grenoble (hydrogénases)
- Anne Dolbecq, Pierre Mialane UVSQ, Versailles (POM@MOF)
- Albert Solé-Daura, Espagne, Universitat Rovira i Virgili (chimie théorique)
- Jérôme Canivet, IRCELYon (Matériaux poreux)

- Florian Wisser, Regensburg University , Allemagne (polymères poreux)
- Ally Aukauloo, Zakaria Halime, ICMMO (photocatalyse)
- Capucine Sassoie, UPMC (PDF des MOFs)
- Philipp Gotico, Winfried Leibl, CEA Saclay (photophysique)
- Céline Pagis, Audrey Bonduelle, IFPEN, Lyon (Photocatalyse des MOFs)
- Christophe Léger, CNRS Marseille (hydrogénases)
- Andrea Zitolo, Synchrotron Soleil (XAS spectroscopie)
- Dario Taverna, Sorbonne Université (microscopie)
- Nicolas Menguy, Sorbonne Université (microscopie)
- David Portehault, Sorbonne Université (matériaux)
- Claude Grison, Université de Montpellier (catalyseurs)

## Partenariat industriel

Une collaboration étroite entre le laboratoire et la société TOTAL vise à développer les catalyseurs pour l'électrolyse du dioxyde de carbone en hydrocarbures et alcools.

Un autre partenariat industriel avec la société VEOLIA vise à développer des dispositifs hybrides (électrochimie-thermochimie) pour la valorisation de l'acide formique.

Une collaboration avec la startup SPHERE permet la mise au point de cellules électrochimiques originales.

## Références 2015-2024

Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by Ni-substituted polyoxometalates: structure-activity relationships and mechanistic insights

K. Talbia, F. Penas-Hidalgo, A. L. Robinson, P. Gotico, W. Leibl, P. Mialane, M. Gomez-Mingot, M. Fontecave, A. Solé-Daura, C. Mellot-Draznieks, A. Dolbecq  
Applied Catal. B Environmental **2024**, 345, 123681

CO<sub>2</sub> conversion to formate by smart electrode surfaces and homogenous electrocatalysis in water

E. Vichou, Y. Adjez, Y. Li, M. Gomez-Mingot, Marc Fontecave, C. M. Sanchez-Sanchez  
J. Am. Chem. Soc. **2024**, 146, 2824-2834

Low-Voltage Acidic CO<sub>2</sub> Reduction Enabled by a Diaphragm-Based Electrolyzer

A. Perazio, Moritz W. Schreiber, C. E. Creissen, M. Fontecave  
ChemElectroChem **2024**, e202400045

Promoting Selective CO<sub>2</sub> Electroreduction to Formic Acid in Acidic Medium with Low Potassium Concentrations under High CO<sub>2</sub> Pressure

F. Lhostis, Ngoc-Huan Tran, G. Rousse, S. Zanna, N. Menguy, M. Fontecave  
ChemElectroChem **2024**, 11, e202300799

Zr-based MOF-545 Metal-Organic Framework Loaded with Highly Dispersed Small Size Ni Nanoparticles for CO<sub>2</sub> Methanation

H. Chen, J.-B. Brubach, Ngoc-Huan Tran, A. L. Robinson, F. Ben Romdhane, M. Frégnaux, F. Penas-Hidalgo, A. Solé-Daura, P. Mialane, M. Fontecave, A. Dolbecq, C. Mellot-Draznieks  
ACS Applied Materials & Interfaces **2024**, 16, 12509–12520

Experimental and computational aspects of molecular frustrated Lewis pairs for CO<sub>2</sub> hydrogenation: en route for heterogeneous systems?

R. K. Riddhi, F. Penas-Hidalgo, H. M. Chen, E. A. Quadrelli, J. Canivet, C. Mellot-Draznieks, A. Solé-Daura. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53, 9874-9903.

Tunable ratiometric temperature sensors based on a Zn-MOF material incorporating luminescent polyoxometalates and carbon dots

C. Viravaux, P. Mialane, A. Dolbecq, N. Ramsahye, C. Mellot-Draznieks, H. Serier-Brault, O. Oms. *J. Mater. Chem. C*, **2024**, 12, 15535-15540.

Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction Catalyzed by Iron Schiff-Base Complexes

I. Cocosila, A. Solé-Daura, P. Gotico, J. Forte, Y. Li, M. Fontecave  
*ACS Catal.* **2024**, 14, 9618-9627.

Light-activated artificial CO<sub>2</sub>-reductase: structure and activity.

R.J. Labidi, B. Faivre, P. Carpentier, J. Perard, P. Gotico, Y. Li, M. Atta, M. Fontecave.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 28296-28305

Acidic Electroreduction of CO<sub>2</sub> to Multi-Carbon Products with CO<sub>2</sub> Recovery and Recycling from Carbonate

A. Perazio, C. E. Creissen, M. W. Schreiber, M. Fontecave  
*ACS Energy Letters*, **2023**, 8, 2979-2985

Controlled Growth of Photocatalytic Metal-Organic Framework on Conductive Plates by Mixing Direct Synthesis and Post-Synthetic Modification Strategies

G. Genesio, B. Mortada, A. L. Robinson, J. Maynadié, M. Odorico, C. Mellot-Draznieks, M. Fontecave, M. Carboni, D. Meyer  
*ACS Appl. Energy Mat.* **2023**, 6, 9188-9195

Unravelling the Molecular Structure and Confining Environment of an Organometallic Catalyst Heterogenized within Amorphous Porous Polymers. R. Jabbour, C.W. Ashling, T.C. Robinson, A.H. Khan, D. Wisser, P. Berruyer, A.C. Ghosh, A. Ranscht, D.A. Keen, E. Brunner, J. Canivet, TD Bennett, C. Mellot-Draznieks, A. Lesage, F.M. Wisser. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, 44, e202310878.

Heterogenized Molecular Rhodium Phosphine Catalysts within Metal-Organic Frameworks for Alkene Hydroformylation.

P. Samanta, A. Solé-Daura, Remy Rajapaksha, Florian M. Wisser, F. Meunier, Y. Schuurman, C. Sassoey, C. Mellot-Draznieks, J. Canivet.  
*ACS Catal.* **2023**, 13, 7, 4193-4204.

ZIF-8 thin films by a vapor-phase process: limits to Growth.

V. Perrot, A. Roussey, A. Benayad, M. Veillerot, D. Mariolle, A. Solé-Daura, C. Mellot-Draznieks, F. Ricoul, J. Canivet, E. A. Quadrelli, V. Jousseau.  
*Nanoscale*, **2023**, 15, 7115

Light-Driven Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by a Molybdenum-Copper Artificial Hydrogenase.

R. J. Labidi, B. Faivre, P. Carpentier, G. Veronesi, A. Solé-Daura, R. Bjornsson, Y. Li, M. Atta, M. Fontecave.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 13640-13649

Tuning selectivity of acidic carbon dioxide electrolysis via surface modification

E. Vichou, A. Perazio, Y. Adjez, M. Gomez-Mingot, M.W. Schreiber, C. Sanchez, M. Fontecave  
*Chem. Mater.* **2023**, 35, 7060-7068.

Nitride-derived copper for CO electroreduction to propanol: promotion by Ag doping

Hong Phong Duong, a J. G. Rivera de la Cruz, Ngoc-Huan Tran, J. Louis, S. Zanna, M. W. Schreiber, N. Menguy, M. Fontecave  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2023** (sous presse)

Designing a Zn-Ag catalyst matrix and electrolyser system for CO<sub>2</sub> to CO and beyond

S. Lamaison, D. Wakerley, F. Kracke, T. Moore, L. Zhou, D. Lee, L. Wang, H. McKenzie, J. E. Aviles Acosta, J. M. Gregoire, E. B. Duoss, S. Baker, V. Beck, A. Spormann, M. Fontecave, C. Hahn, T. F. Jaramillo  
*Advanced Materials* **2022**, 34, e2103963



Gas diffusion electrodes, reactor designs and key metrics of low-temperature CO<sub>2</sub> electrolyzers  
D. Wakerley, S. Lamaison, J. Wicks, A. Clemens, J. Feaster, D. Corral, M. Fontecave, E. Duoss, S. Baker, E. Sargent, T. F. Jaramillo, C. Hahn  
*Nature Energy* **2022**, 7, 130-143

[FeFe]-Hydrogenases: structure, mechanism, and metallocluster biosynthesis  
M. Atta, M. Fontecave  
Dans "Comprehensive Inorganic Chemistry III", Elsevier, **2022**

Understanding the Heterogeneous Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with Heterometallic Molybdenum(V)-Phosphate Polyoxometalates in Aqueous Media.  
Y. Benseghir, A. Solé-Daura, P. Mialane, J. Marrot, L. Dalecky, S. Béchu, M. Frégnaux, M. Gomez-Mingot, M. Fontecave, C. Mellot-Drazniak, A. Dolbecq  
*ACS Catal.* **2022**, 12, 453-464

Electrocatalytic metal hydride generation using concerted proton electron transfer mediators  
S. Dey, F. Masero, E. Brack, M. Fontecave, V. Mougel  
*Nature* **2022**, 607, 499-506

From Nickel Foam to Highly Active NiFe-based Oxygen Evolution Catalysts  
A. Peugeot, C. E. Creissen, M. W. Schreiber, M. Fontecave  
*ChemElectroChem* **2022**, 9, e202200148.

Molecular Inhibition for Selective CO<sub>2</sub> Conversion  
C. E. Creissen, J. G. Rivera de la Cruz, D. Karapinar, D. Taverna, M.W. Schreiber, M. Fontecave  
*Angew.Chem.* **2022**, 61, e202206279

Selective ethylene production from CO<sub>2</sub> and CO reduction via engineering membrane electrode assembly with porous dendritic copper oxide  
Ngoc-Huan Tran, Hong Phong Duong, G. Rousse, S. Zanna, M. W. Schreiber, M. Fontecave  
*ACS Appl. Mat. Int.* **2022**, 14, 31933-31941

Keeping Sight of Copper in Single-Atom Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction  
C. E. Creissen, M. Fontecave  
*Nature Commun.* **2022**, 13(1):2280

Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on Cu single atom catalyst and Cu nanoclusters: an ab initio approach  
J. G. Rivera de la Cruz, M. Fontecave  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24, 15767-15775

Highly selective copper-based catalysts for electrochemical conversion of carbon monoxide to ethylene using a gas-fed flow electrolyzer  
Hong Phong Duong, Ngoc-Huan Tran, G. Rousse, S. Zanna, M. W. Schreiber, M. Fontecave  
*ACS Catalysis* **2022**, 12, 10285-10293

Origin of the Boosting Effect of Polyoxometalates in the Photocatalysis: the case of CO<sub>2</sub> Reduction by a Rh-Containing Metal-Organic Framework.  
A. Solé-Daura, Y. Benseghir, M.-H. Ha-Thi, M. Fontecave, P. Mialane, A. Dolbecq, C. Mellot-Drazniaks  
*ACS Catalysis* **2022**, 12, 9244-9255

CO<sub>2</sub> electroreduction in water with a heterogenized C-substituted Nickel cyclam catalyst  
S. Pugliese, Ngoc Tran Huan, A. Solé-Daura, Y. Li, J-G. Rivera de la Cruz, J. Forte, S. Zanna, A. Krief, B.-L. Su, M. Fontecave  
*Inorg. Chem.* **2022**, 61, 15841-15852

Heterogenised molecular catalysts for sustainable electrochemical CO<sub>2</sub> reduction  
D. Grammatico, A. J. Bagnall, L. Riccardi, M. Fontecave, B.-L. Su, L. Billon  
*Angew. Chem.* **2022**, 61, e202206399

Unveiling the Mechanism of the Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Formate Promoted by Porphyrinic Zr-Based Metal-Organic Frameworks

Y. Benseghir, A. Solé-Daura, D. R. Cairnie, M. Duguet, P. Mialane, P. Gairola, M. Gomez-Mingot, M. Fontecave, D. Iovan, B. Bonnett, A. J. Morris, A. Dolbecq, C. Mellot-Draznieks  
*J. Mater. Chem. A* **2022**, 10, 18103-18115.

Electrocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> to Formate at Low Overpotential by Electrolyte Engineering in Model Molecular Catalysis

E. Vichou, A. Solé-Daura, C. Mellot-Draznieks, Y. Li, M. Gomez-Mingot, M. Fontecave, C.M. Sánchez-Sánchez  
*ChemSusChem* **2022**, e202201566

Formate Dehydrogenase Mimics as Catalysts for Carbon Dioxide Reduction

T. Fogeron, Y. Li, M. Fontecave  
*Molecules* **2022**, 27, 5989

Artificial maturation of [FeFe] hydrogenase in a redox polymer film

C. Felbek, S. Hardt, C. Papini, D. Pramanik, V. Artero, M. Fontecave, V. Fourmond, N. Plumeré, C. Léger  
*Chem. Commun.* **2021**, 57, 1750-1753

Heterogenisation of polyoxometalates and other metal-based complexes in metal-organic frameworks: from synthesis to characterisation and applications in catalysis.

P. Mialane, C. Mellot-Draznieks, P. Gairola, M. Duguet, Y. Benseghir, O. Oms, A. Dolbecq  
*Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 6152-6220.

Heterogenization of a Molecular Ni Catalyst within a Porous Macroligand for the Direct C-H Arylation of Heteroarenes.

Y. Mohr, M. Alves-Favaro, R. Rajapaksha, G. Hisler, A. Ranscht, P. Samanta, C. Lorentz, M. Duguet, C. Mellot-Draznieks, A.E. Quadrelli, F. M. Wisser, J. Canivet.  
*ACS Catal.* **2021**, 11, 3507-3515. DOI : 10.1021/acscatal.1c00209

Impact of organic templates on the selective formation of zeolite oligomers.

M. Ciantar, T. T. Trinh, C. Michel, P. Sautet, C. Mellot-Draznieks, C. Nieto-Draghi  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7111-7116. DOI: 10.1002/anie.202014027

Bimetallic Effects on ZnCu Electrocatalysts Enhance Activity and Selectivity for the conversion of CO<sub>2</sub> to CO

L. Wang, H. Peng, S. Lamaison, Z. Qi, D. M. Koshy, M. Burke Stevens, D. Wakerley, L. King, L. Zhou, Y. Lai, J. Gregoire, M. Fontecave, F. Abild-Pedersen, T. F. Jaramillo, C. Hahn  
*Chem Catalysis* **2021**, 1, 663-680

Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction to Ethanol with Copper Based Catalysts

D. Karapinar, C. E. Creissen, J. G. Riviera de la Cruz, M. W. Schreiber, M. Fontecave  
*ACS Energy Letters* **2021**, 6, 694-706

Benchmarking of Oxygen Evolution Catalysts on Porous Nickel Supports: Towards Optimised Anode Materials.

A. Peugeot, C. E. Creissen, D. Karapinar, H. Ngoc Tran, M. Schreiber, M. Fontecave  
*Joule* **2021**, 5, 1281-1300

Coupling electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with thermocatalysis enables the formation of a lactone monomer

L. Ponsard, E. Nicolas, H. Ngoc Tran, S. Lamaison, D. Wakerley, T. Cantat, M. Fontecave  
*ChemSusChem* **2021**, 14, 2198-2204

Designing a Zn-Ag catalyst matrix and electrolyser system for CO<sub>2</sub> to CO and beyond

S. Lamaison, D. Wakerley, F. Kracke, T. Moore, L. Zhou, D. Lee, L. Wang, H. McKenzie, J. E. Aviles Acosta, J. M. Gregoire, E. B. Duoss, S. Baker, V. Beck, A. Spormann, M. Fontecave, C. Hahn, T. F. Jaramillo  
*Adv. Mater.* **2021**, 34, 2193963

Temperature sensors based on europium polyoxometalate and mesoporous terbium metal-organic framework.

C. Viravaux, O. Oms, A. Dolbecq, E. Nassar, L. Busson, C. Mellot-Draznieks, R. Dessapt, H. Serier-Brault, P. Mialane.  
*J. Mater. Chem.* **2021**, 9 (26) 8323-8328

Advancing the Anode Compartment for Energy Efficient CO<sub>2</sub> Reduction at Neutral pH

A. Peugeot, C. E. Creissen, M. W. Schreiber, M. Fontecave  
*ChemElectroChem* **2021**, *8*, 2726-2736

Carbon dioxide Reduction: a Bioinspired Catalysis Approach  
Y. Li, M. Gomez-Mingot, T. Fogeron, M. Fontecave  
*Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 4250–4261

Les scénarios énergétiques à l'épreuve du stockage des énergies intermittentes  
M. Fontecave, D. Grand  
*C.R. Acad. Sci.* **2021** *24*, 331-350

High Current Density CO<sub>2</sub>-to-CO Electroreduction on Ag-Alloyed Zn dendrites at Elevated Pressure  
S. Lamaison, D. Wakerley, J. Blanchard, D. Montero, G. Rouse, D. Mercier, P. Marcus, D. Taverna, D. Giaume, V. Mougel, M. Fontecave  
*Joule* **2020**, *4*, 395-406

Carbon Nanotube supported Copper Polyphthalocyanine for Efficient and Selective Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to CO  
D. Karapinar, A. Zitolo, Ngoc Tran Huan, S. Zanna, D. Taverna, L.H.G. Tizei, D. Giaume, P. Marcus, V. Mougel, M. Fontecave  
*ChemSusChem* **2020**, *13*, 173-179

Synthetic and computational assessment of a chiral metal–organic framework catalyst for predictive asymmetric transformation.  
J. Canivet, E. Bernoud, J. Bonnefoy, A. Legrand, T. K. Todorova, E. A. Quadrelli, C. Mellot-Draznieks .  
*Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8800-8808.

Molecular Porous Photosystems Tailored for Long-Term Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction.  
F. M. Wisser, M. Duguet, Q. Perrinet, A. C. Ghosh, M. Alves-Favaro, Y. Mohr, C. Lorentz, E. A. Quadrelli, R. Palkovits, D. Farrusseng, C. Mellot-Draznieks, V. De Waele, J. M. Canivet.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5116-5122 .

Mechanistic Understanding of CO<sub>2</sub> Reduction Reaction (CO<sub>2</sub>RR) Towards Multicarbon Products by Heterogeneous Copper-Based Catalysts  
T. K. Todorova, M. Schreiber, M. Fontecave  
*ACS Catalysis* **2020**, *10*, 1754-1768

A Single Molecular Stoichiometric P-Source for Phase-Selective Synthesis of Crystalline and Amorphous Iron Phosphide Nanocatalysts  
F. D'Accriscio, E. Schrader, C. Sasso, M. Selmane, R.F. André, S. Lamaison, D. Wakerley, M. Fontecave, V. Mougel, G. Le Corre, H. Grützmacher, C. Sanchez, S. Carenco  
*ChemNanoMat* **2020**, *6*, 1208 –1219

A Bioinspired Molybdenum-Copper Molecular Catalyst for CO<sub>2</sub> Electroreduction  
A. Mouchfiq, T. K. Todorova, S. Dey, M. Fontecave, V. Mougel  
*Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5503–5510

Co-immobilization of a Rh catalyst and a Keggin Polyoxometalate in the UiO-67 Zr-based Metal-Organic-Framework: in Depth Structural Characterization and Photocatalytic Properties for CO<sub>2</sub> Reduction  
Y. Benseghir, A. Lemarchand, M. Duguet, P. Mialane, M. Gomez-Mingot, C. Roch-Marchal, T. Pino, M.-H. Ha-Thi, M. Haouas, M. Fontecave, A. Dolbecq, C. Sasso, C. Mellot-Draznieks  
*J. Am. Chem. Soc.* **2020** , *20*, 9428-9438

Electroreduction of CO<sub>2</sub> to Formate with low overpotential using Cobalt Pyridine Thiolate Complexes  
S. Dey, T. K. Todorova, M. Fontecave, V. Mougel  
*Angew. Chem.* **2020**, *59*, 15726-15733

Solar-Driven Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction with Heterogeneous Catalysts  
C. E. Creissen, M. Fontecave  
*Adv. En. Mater.* **2020**, 2002652

Imidazolium and pyrrolidinium based Ionic Liquids as co-catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction in model molecular electrocatalysis

E. Vichou, Y. Xu-Li, M. Gomez-Mingot, M. Fontecave, C. M. Sanchez-Sanchez  
*J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 23764–23772

Immobilization of polyoxometalates in porphyrinic Zr-based Metal-Organic Frameworks: evidence for a structure-directing effect.

M. Duguet, A. Lemarchand, Y. Benseghir, P. Mialane, M. Gomez-Mingot, C. Roch-Marchal, M. Haouas, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks, C. Sassoie, A. Dolbecq  
*Chem. Commun.* **2020**, 56, 10143-10146

Immobilization of a molecular Re complex on MOF-derived hierarchical porous carbon for CO<sub>2</sub> electroreduction in water/ionic liquid electrolyte.

D. Grammatico, H. N. Tran, Y. Li, B.-L. Su, M. Fontecave  
*ChemSusChem* **2020**, 13, 6418-6425.

Functionalization of Carbon Nanotubes with Nickel Cyclam for the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>

S. Pugliese, Y. Li, H. Ngoc Tran, J. Forte, B.-L. Su, M. Fontecave  
*ChemSusChem* **2020**, 13, 6449-6456

Nickel complexes based on molybdopterin-like dithiolenes: catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction

T. Fogeron, P. Retailleau, M. Gomez-Mingot, Y. Li, M. Fontecave  
*Organometallics* **2019**, 38, 1344-1350

Zn-Cu alloy nanofoams as efficient catalysts for CO<sub>2</sub> reduction to syngas mixtures with potential-independent H<sub>2</sub>:CO ratio

S. Lamaison, D. Wakerley, D. Montero, G. Rouse, D. Taverna, D. Giaume, Tran HN, M. Fontecave, V. Mougel  
*ChemSusChem* **2019**, 12, 511-517

Controlling Hydrogen Evolution during CO<sub>2</sub> Photoreduction to Formic Acid using [Rh(bpy)(Cp\*)Cl]<sup>+</sup> Catalysts: A Structure-Activity Study

T. K. Todorova, Tran Ngoc Huan, X. Wang, H. Agarwala, M. Fontecave  
*Inorg. Chem.* **2019**, 58, 6893-6903

Low-cost high efficiency system for solar-driven conversion of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons

Huan Ngoc Tran, D. Alves Dalla Corte, S. Lamaison, L. Lutz, N. Menguy, M. Foldyna, S.-H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt, F. Bella, M. Fontecave, V. Mougel.

*Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, 116, 9735-9740

Electroreduction of CO<sub>2</sub> on Single-Site Copper-Nitrogen-Doped Carbon Material: Selective Formation of Ethanol and Reversible Restructuration of the Metal Sites

D. Karapinar, Ngoc Tran Huan, N. Ranjbar Sahraie, D. W. Wakerley, N. Touati, S. Zanna, D. Taverna, L.H. Galvão Tizei, A. Zitolo, F. Jaouen, V. Mougel, M. Fontecave

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

Bio-inspired hydrophobicity promotes CO<sub>2</sub> reduction on a Cu surface

D. Wakerley, S. Lamaison, F. Ozanam, N. Menguy, D. Mercier, P. Marcus, M. Fontecave, V. Mougel  
*Nature Materials* **2019**, 18, 1222-1227

A bioinspired artificial [FeFe]-hydrogenase with a synthetic H-cluster

C. Papini, C. Sommer, L. Pecqueur, D. Pramanik, S. Roy, E. J. Reijerse, F. Wittkamp, U-P. Apfel, V. Artero, W. Lubitz, M. Fontecave

*ACS Catal.* **2019**, 9, 4495-4501

FeNC Catalysts for CO<sub>2</sub> Electroreduction to CO: Effect of Nanostructured Carbon Supports

D. Karapinar, Ngoc Tran Huan, D. Giaume, N. Ranjbar, F. Jaouen, V. Mougel, M. Fontecave.  
*Sust. En. & Fuels* **2019**, 33, 1833-1840

Copper substituted NiTiO<sub>3</sub> Ilmenite type Materials for Oxygen Evolution Reaction

A. Guiet, Tran Ngoc Huan, C. Payen, F. Porcher, V. Mougel, M. Fontecave, G. Corbel  
*ACS Appl. Mat. Int.* **2019**, 11, 31038-31048

An unprecedented  $\{Ni_{14}SiW_9\}$  hybrid polyoxometalate with high photocatalytic hydrogen evolution activity.  
G. Paille, A. Boulmier, A. Bensaid, M. H. Ha-Thi; T. G. Tran, T. Pino, J. Marrot, E. Riviere, C. H. Hendon, O. Oms, M. Gomez-Mingot, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks, A. Dolbecq, P. Mialane.  
*Chem. Comm.* **2019**, 55, 29, 4166-4169

Thin Films of Fully Noble Metal-Free POM@MOF for Electrocatalytic and Photocatalytic Water Oxidation  
G. Paille, M. Gomez-Mingot, C. Roch-Marchal, M. Haouas, T. Pino, M.-H. Ha-Thi, G. Landrot, P. Mialane, M. Fontecave, A. Dolbecq, C. Mellot-Draznieks  
*ACS Appl. Mat. Int.* **2019**, 11, 47837-47845

Photosynthèse artificielle: transformer le soleil en carburants  
T. Fontecave, M. Fontecave  
*Bulletin de l'Union des Physiciens* **2018**, 1000, 249-260

Engineering a microbial [FeFe]-hydrogenase: do accessory clusters influence  $O_2$  resistance and catalytic bias ?  
G. Caserta, C. Papini, A. Adamska-Venkatesh, L. Pecqueur, C. Sommer, E. Reijerse, W. Lubitz, C. Gauquelin, I. Meynial-Salles, D. Pramanik, V. Artero, M. Atta, M. del Barrio, B. Faivre, V. Fourmond, C. Léger, M. Fontecave  
*J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 5516-5526

A Bioinspired Nickel(bis-dithiolene) Complex as a Novel Homogeneous Catalyst for Carbon Dioxide Electroreduction  
T. Fogeron, T. K. Todorova, J.-P. Porcher, M. Gomez-Mingot, L.-M. Chamoreau, C. Mellot-Draznieks, Y. Li, M. Fontecave  
*ACS Catalysis* **2018**, 8, 2030-2038

Spectroscopic Investigations of a semi-synthetic [FeFe] hydrogenase with propane di-selenol as bridging ligand in the bi-nuclear subsite: comparison to the wild type and propane di-thiol variants  
C. Sommer, S. Rumpel, S. Roy, V. Artero, M. Fontecave, E. Reijerse, W. Lubitz  
*J. Biol. Inorg. Chem.* **2018**, 23, 481-491

Pyranopterin Related Dithiolene Molybdenum Complexes as Homogeneous Catalysts for  $CO_2$  Photoreduction  
T. Fogeron, P. Retailleau, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, 57, 17033-17037

Novel Ni-IRMOF-74 Postsynthetically Functionalized for  $H_2$  Storage Applications  
H. Monte-Andres, G. Orcajo, C. Mellot-Draznieks, C. Martos, J. A.. Botas, G. Calleja.  
*J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 49, 28123-28132

A Fully Noble Metal-Free Photosystem Based on Cobalt-Polyoxometalates Immobilized in a Porphyrinic Metal-Organic Framework for Water Oxidation. G. Paille, M. Gomez-Mingot, C. Roch-Marchal, B. Lassalle-Kaiser, P. Mialane, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks, A. Dolbecq.  
*J. Amer. Chem. Soc.* **2018**, 140, 10, 3613-3618

Immobilization of a Full Photosystem in the Large-Pore MIL-101 Metal-Organic Framework for  $CO_2$  reduction.  
X. Wang, F. M. Wisser, J. Canivet, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks.  
*ChemSusChem.* **2018**, 11, 8, 3315-3322

Ruthenium-Cobalt Dinuclear complexes as Photocatalysts for  $CO_2$  reduction  
X.Wang, V. Goudy, G. Genesio, J. Maynadié, D. Meyer, M. Fontecave  
*Chem. Commun* **2017**, 53, 5040-5043

Pt Immobilization within a Tailored Porous-Organic Polymer–Graphene Composite: Opportunities in the Hydrogen Evolving Reaction  
A. Soliman, T. Ngoc Huan, M. Hassan, A. Abugable, W. Elmehalmey, Worood; S. Karakalos, M. Tsotsalas, M. Heinle, M. Fontecave, M. Alkordi  
*ACS Catalysis* **2017**, 7, 7847-7854

Site-isolated manganese carbonyl on bipyridine-functionalities of periodic mesoporous organosilicas: efficient  $CO_2$  photoreduction and detection of key reaction intermediates  
X. Wang, I. Thiel, A. Fedorov, C. Copéret, V. Mougél, M. Fontecave

*Chem. Sci.* **2017**, 8, 8204-8213

Encoding evolution of porous solids. C. Mellot-Draznieks & A. K. Cheetham  
*Nature Chemistry* **2017**, 9, 6-8

Maximizing the Photocatalytic Activity of Metal-Organic Frameworks with Aminated-Functionalized Linkers: Substoichiometric Effects in MIL-125-NH<sub>2</sub>. M.B. Chambers, X. Wang, L. Ellezam, O. Ersen, M. Fontecave, C. Sanchez, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks,  
*J. Amer. Chem. Soc.* **2017**, 139(4) 8222-8228

Dendritic Nanostructured Copper Oxide Electrocatalyst For Oxygen Evolution Reaction. T. N. Huan, G. Rousse, S. Zanna, I. T. Lucas, X. Xu, N. Menguy, V. Mougél, M. Fontecave  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 4792–4796

New Cobalt-Bisterpyridyl Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction. S. Aroua, T. K. Todorova, V. Mougél, P. Hommes, H.-U. Reissig, M. Fontecave  
*ChemCatChem*, **2017**, 9(12), 2099–2105

Synthesis, Characterisation and DFT Analysis of Bisterpyridyl-Based Molecular Cobalt Complexes. S. Aroua, T. K. Todorova, P. Hommes, L.-M. Chamoreau, H.-U. Reissig, V. Mougél, M. Fontecave  
*Inorg. Chem.*, **2017**, 56 (10), 5930-5940

Porous dendritic copper: an electrocatalyst for highly selective CO<sub>2</sub> reduction to formate in water/ionic liquid electrolyte. Tran Ngoc Huan, P. Simon, G. Rousse, I. Géniois, V. Artero, M. Fontecave  
*Chem. Sci.* **2017** 8, 742-747

The [FeFe]-hydrogenase maturation protein HydF : Structural and Functional Characterization  
G. Caserta, L. Pecqueur, A. Adamska-Venkatesh, C. Papini, S. Roy, V. Artero, M. Atta, E. Reijerse, W. Lubitz, M. Fontecave  
*Nature Chem. Biol.* **2017** , 13, 7, 779-784.

Molecular polypyridine-based metal complexes as catalysts for the reduction of CO<sub>2</sub>  
N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang, M. Fontecave  
*Chem Soc. Rev.* **2017** 46, 761-796

Flexible Ligand-Based Lanthanide Three-Dimensional Metal-Organic Frameworks with Tunable Solid-State Photoluminescence and OH-Solvent-Sensing Properties. G.E. Gomez, E.V. Brusau, A.M. Kaczmarek, C. Mellot-Draznieks, J. Sacanell, G. Rousse, R. Van Deun, C. Sanchez, G.E. Narda, G.J.A.A.S. Illia.  
*European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 17, 2321-2331

Molecular cobalt complexes with pendant amines for selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate. S. Roy, B. Sharma, J. Pecaut, P. Simon, M. Fontecave, P. Tran, E. Derat, V. Artero  
*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 25, 8778-8778 and 139, 10, 3685-3696

Effects of Cations on the Structure and Electrocatalytic Response of Polyoxometalate-Based Coordination Polymers. W. Salomon, G. Paille, M. Gomez-Mingot, P. Mialane, J. Marrot, C. Roch-Marchal, G. Nocton, C. Mellot-Draznieks, M. Fontecave, A. Dolbecq  
*Crystal Growth & Design* **2017**, 17, 1600-1609

Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> catalyzed by Fe-N-C materials: a structure-selectivity study. Tran Ngoc Huan, N. Ranjbar, G. Rousse, M. Sougrati, A. Zitolo, V. Mougél, F. Jaouen, M. Fontecave  
*ACS Catalysis* **2017**, 7(3), 1520-1525

Rhenium complexes based on 2-pyridyl-1,2,3-triazole ligands: a new class of CO<sub>2</sub> reduction catalysts  
H.Y.V. Ching, X. Wang, M. He, N. P. Holland, R. Guillot, C. Slim, S. Griveau, H. C. Bertrand, C. Policar, F. Bedioui, M. Fontecave  
*Inorg. Chem.* **2017**, 56(5), 2966-2976

The unusual ring scission of a quinoxaline-pyran-fused dithiolene system related to molybdopterin  
T. Fogeron, P. Retailleau, L.-M. Chamoreau, M. Fontecave, Y. Li  
*Dalton Trans.* **2017**, 46 (13) 4161-4164



Reactivity of the excited states of the H-cluster of FeFe hydrogenase. M. Sensi, C. Baffert, C. Greco, G. Caserta, C. Gauquelin, L. Saujet, M. Fontecave, S. Roy, V. Artero, P. Soucaille, I. Meynial-Salles, H. Bottin, L. de Gioia, V. Fourmond, C. Léger, Luca Bertini  
*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 41, 13612-13618

Cu/Cu<sub>2</sub>O electrodes and CO<sub>2</sub> reduction to formic acid: Effects of organic additives on surface morphology and activity. Tran Ngoc Huan, P. Simon, A. Benayad, L. Guetaz, V. Artero, M. Fontecave  
*Chem. Eur. J* **2016**, 22, 14029

Synthesis and Reactivity of a Bio-inspired Dithiolene ligand and its Mo-oxo complex. J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, L.-M. Chamoreau, Yun Li, M. Fontecave  
*Chem. Eur. J* **2016**, 22, 4447

A simple and non-destructive method for assessing the incorporation of bipyridine dicarboxylates as linkers within metalorganic frameworks. C. H. Hendon, J. Bonnefoy, E. A. Quadrelli, J. Canivet, M.B. Chambers, G. Rouse, A. Walsh, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks  
*Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 3713.

Molecular Level Characterization of the Structure and Interactions in Peptide-Functionalized Metal-Organic Frameworks. T. K. Todorova, X. Rozanska, C. Gervais, A. Legrand, L.N. Ho, P. Berruyer, A. Lesage, L. Emsley, D. Farrusseng, J. Canivet, C. Mellot-Draznieks  
*Chemistry - A European Journal* **2016**, 22, 16531-16538.

Connecting defects and amorphization in UiO-66 and MIL-140 metal-organic frameworks: a combined experimental and computational study.  
TD Bennett, TK Todorova, E Baxter, DG Reid, C Gervais, B Bueken, B Van de Voorde, D De Vos, D; DA Keen, C. Mellot-Draznieks  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 3, 2192-2201

Chimie bioinspirée pour l'énergie: Transformer le soleil en carburants (Bioinspired chemistry for energy means: Conversion of sun into fuels). M. Fontecave, M. Gomez-Mingot  
*L'Actualité Chimique* **2016**, 408-409, 46

Réduction photo-catalytique de CO<sub>2</sub> dans des matériaux à charpentes hybrides : contrôle de l'absorption de lumière et incorporation de catalyseurs moléculaires. G. Paille, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks  
*L'Actualité Chimique* **2016**, 408-409, 64

Artificial Hydrogenases based on Cobaloximes and Heme Oxygenase.  
M. Bacchi, E. Veinberg, M. J. Field, J. Niklas, O. G. Poluektov, M. Ikeda-Saito, M. Fontecave, V. Artero  
*ChemPlusChem* **2016**, 81, 1083

CO<sub>2</sub> reduction to CO in water: carbon nanotube-gold nanohybrid as a selective and efficient electrocatalyst.  
Tran Ngoc Huan, P. Prakash, P. Simon, G. Rouse, X. Xiangzhen, V. Artero, E. Gravel, E. Doris, M. Fontecave  
*ChemSusChem* **2016**, 9, 2317

Chemical assembly of multiple cofactors: the heterologously expressed multidomain [FeFe]-hydrogenase from *Megasphaera elsdenii*. G. Caserta, A. Adamska-Venkatesh, L. Pecqueur, M. Atta, V. Artero, R. Souvik, E. Reijerse, W. Lubitz, M. Fontecave  
*Biochim. Biophys. Acta, Bioenergetics* **2016**, 1857, 1734

A Cobalt Complex with a bioinspired molybdopterine-like ligand: a Catalyst for Hydrogen Evolution  
T. Fogeron, J.-P. Porcher, M. Gomez-Mingot, T. K. Todorova, L.-M. Chamoreau, C. Mellot-Draznieks, Yun Li, M. Fontecave  
*Dalton Trans* **2016**, 45, 14754

Porous-Organic Polymers as Platforms for Heterogeneous Photochemical Catalysis. M. H. Alkordi, R. R. Haikal, X. Wang, Y. S. Hassan, M. R. Parida, M. Banavoth, O. F. Mohammed, P. J. Pellechia, Marc Fontecave  
*ACS Applied Materials and Interfaces* **2016**, 8, 19994

Les carburants solaires: Photosynthèse artificielle et procédés électrochimiques

N. Kaefter, N. Queyriaux, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, V. Artero  
*L'Actualité Chimique* **2015**, 397-398, 63

Electro-assisted Reduction of CO<sub>2</sub> to CO and Formaldehyde by the (TOA)<sub>6</sub>[α-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Co( )] Polyoxometalate. M. Girardi, S. Blanchard, S. Griveau, P. Simon, M. Fontecave, F. Bedioui, A. Prout  
*Eur. J. Chem.* **2015**, 22, 3642

Spectroscopic identification of the bridging amine in the active site of [FeFe] hydrogenase using isotopologues of the H-cluster. A. Adamska-Venkatesh, S. Roy, J. F. Siebel, T. R. Simmons, M. Fontecave, V. Artero, E. Reijerse, W.L. Lubitz  
*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 12744

A bio-inspired Molybdenum Complex as a Catalyst for the Photo- and Electroreduction of Protons  
J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, E. Derat, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 14090

From Enzyme Maturation to Synthetic Chemistry: The case of Hydrogenases  
V. Artero, G. Berggren, M. Atta, G. Caserta, S. Roy, L. Pecqueur, M. Fontecave  
*Accounts Chem Res.* **2015**, 48, 2380

Bioinspired Tungsten Dithiolene Catalysts for Hydrogen Evolution: A Combined Electrochemical, Photochemical and Computational Study. M. Gomez-Mingot, J.-P. Porcher, T. K. Todorova, T. Fogeron, C. Mellot-Draznieks, Y. Xu-Li, M. Fontecave  
*J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 13524-13533

Sustainable Chemistry for Energizing the Planet. M. Fontecave  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6946-6947

Versatile functionalization of carbon electrodes with a polypyridine ligand: metallation and electrocatalytic H<sup>+</sup> and CO<sub>2</sub> reduction. N. Elgrishi, S. Griveau, M. B. Chambers, Fethi Bedioui, M. Fontecave. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2995

From molecular copper complexes to composite electrocatalytic materials for selective reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid. Tran Ngoc Huan, E. S. Andreiadis, J. Heidkamp, P. Simon, E. Derat, S. Cobo, G. Royal, H. Dau, V. Artero, M. Fontecave. *J. Mat. Chem. A* **2015**, 3, 3901

Turning it off! Shutting down hydrogen evolution during homogeneous CO<sub>2</sub> reduction to CO by cobalt-terpyridine complexes. N. Elgrishi, M. B. Chambers, M. Fontecave.  
*Chem. Sci.* **2015**, 6, 2522

Artificial hydrogenases: biohybrid and supramolecular systems for catalytic hydrogen production or uptake  
G. Caserta, S. Roy, M. Atta, V. Artero, M. Fontecave. *Curr. Op. Chem. Biol.* **2015**, 25, 36

Artificially Maturated [FeFe] Hydrogenase from *Chlamydomonas reinhardtii*: A HYSORE and ENDOR Study of a Non-Natural H-cluster. A. Adamska-Venkatesh, T. R. Simmons, J. Siebel, V. Artero, M. Fontecave, E. Reijerse, W. Lubitz  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 5421

Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Utilizing Cp\*Rh-based Catalysts in Solution and Heterogenized within Metal-Organic Frameworks. M. B. Chambers, X. Wang, N. Elgrishi, C. H. Hendon, A. Walsh, J. Bonnefoy, J. Canivet, E. A. Quadrelli, D. Farrusseng, C. Mellot-Draznieks, M. Fontecave.  
*ChemSusChem* **2015**, 8, 603

Computational exploration of metal-organic frameworks: examples of advances in crystal structure predictions and electronic structure tuning. C. Mellot-Draznieks  
*Molecular Simulation* **2015**, 41, 1422-1437

Extreme Flexibility in a Zeolitic Imidazolate Framework: Porous to Dense Phase Transition in Desolvated ZIF 4. M.T. Wharmby, S. Henke, T. D. Bennett, S. R. Bajpe, I. Schwedler, S. P. Thompson, F. Gozzo, P. Simoncic, C. Mellot-Draznieks, H. Tao, Y. Yue, A. K. Cheetham.  
*Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, 4, 22, 6447-6451

Terpyridine complexes of first row transition metals and electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO.  
N. Elgrishi, M.B. Chambers, V. Artero, M. Fontecave. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 13635-44