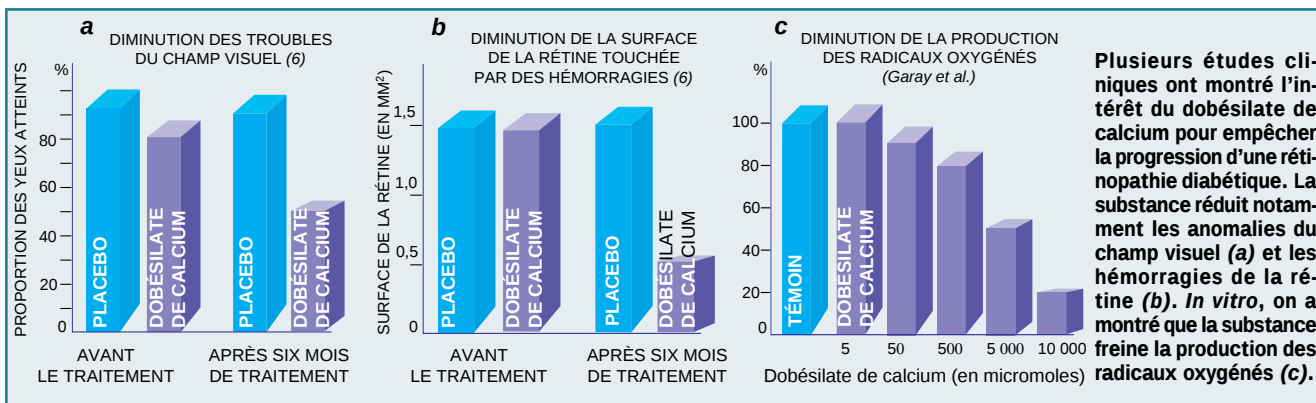




L'APPORT DU DOBÉSILATE DE CALCIUM

Dans ce contexte, le sulfonate de calcium de 2,5 dihydroxybenzène, encore nommé dobésilate de calcium, offre un apport intéressant : en agissant sur les paramètres physiologiques responsables des anomalies cliniques, il ralentit l'évolution de la maladie. Il freine l'épaississement de la membrane basale (1) et, par conséquent, la perméabilité des capillaires, ce qui réduit les fuites de sang et de plasma. Parce qu'il réduit la fragilité capillaire (2), il diminue les hémorragies rétinienues. Il limite l'effet des substances vasoactives et la desquamation des cellules endothéliales (3) et, ce faisant, restaure la structure et la fonction normales de l'endothélium vasculaire. Ainsi, il augmente la résistance des capillaires, réduit les hémorragies, et aide l'endothélium à assurer sa fonction normale.

Il agit également sur le sang : en augmentant la flexibilité des érythrocytes, il diminue la viscosité du sang (4), normalisant le flux sanguin et l'irrigation de la rétine. En réduisant la concentration en fibrinogène, il améliore la perfusion des tissus. Enfin, le dobésilate inhibe l'agrégation plaquettaire (5), ce qui réduit le risque d'occlusion des capillaires.

Le dobésilate a été testé au cours de plusieurs essais cliniques en double aveugle contre placebo sur des personnes ayant une rétinopathie diabétique proliférative. Chez ces personnes ayant des hémorragies, des exsudats, des œdèmes rétinienues, une prolifération des vaisseaux et une acuité visuelle diminuée, l'administration de dobésilate stabilise les hémorragies, les micro-anévrysmes, les exsudats, les œdèmes et l'acuité visuelle.

Des personnes non insulino-dépendantes qui présentaient un début de rétinopathie, une pression intra-oculaire élevée, une acuité visuelle inférieure à la normale, des hémorragies rétinienues et une hyperviscosité du sang et du plasma ont également été traitées. Sur 79 personnes traitées, on a constaté une

diminution (d'environ 30 pour cent) du nombre des personnes ayant des anomalies du champ visuel, et des hémorragies. Chez les personnes traitées par le dobésilate, la surface de la rétine touchée par des hémorragies a diminué de plus de 50 pour cent, tandis qu'elle augmentait de près de 3 pour cent chez les personnes traitées par le placebo (6).

Les études *in vitro* ont montré que le dobésilate réduit l'hyperperméabilité en inhibant les effets des substances vasoactives (4), en réduisant la synthèse de collagène (7), en limitant la desquamation des cellules endothéliales et en renforçant la paroi vasculaire. Le dobésilate s'est également révélé être un piège efficace des radicaux libres, délétères pour l'endothélium. Il réduit l'oxydation des lipides de la membrane des érythrocytes. On a même constaté qu'il empêche la formation des radicaux libres (8).

Ainsi le dobésilate combat les modifications pathologiques précoces de la structure et de la fonction des capillaires de la

rétine, avant l'apparition des micro-anévrysmes, des œdèmes et des hémorragies. Il améliore la nutrition de la rétine et favorise la transmission de la lumière vers les cônes et les bâtonnets. Lorsque l'atteinte diabétique n'est pas trop avancée, les différents essais menés ont confirmé la diminution de la viscosité du plasma et du sang, une stabilisation de la perméabilité des capillaires de la rétine, une diminution des micro-anévrysmes, des exsudats et des hémorragies. L'acuité visuelle s'améliore, le champ visuel s'élargit et le stade d'évolution de la maladie régresse.

Parce qu'il diminue la perméabilité des vaisseaux de l'œil et réduit la viscosité du sang ainsi que les risques d'hémorragie et d'occlusion des capillaires, le dobésilate de calcium convient bien au traitement précoce des rétinopathies diabétiques. L'administration précoce de dobésilate de calcium ralentit la progression de la maladie et, par conséquent, il peut retarder la nécessité de pratiquer une photocoagulation par laser.

1 - Ch. HASSLACHER et al., *Inhibition of the Increased Synthesis of Capillary Basement Membrane in Diabetic Rats in vivo*, in VASA, vol. 10, pp. 148-150, 1981.

2 - R. SÉVIN et al., *Étude longitudinale des rétinopathies diabétiques traitées depuis au moins cinq ans par le dobésilate de calcium*, XXII^e Congress of Ophthalmology, Paris 26-31 mai 1974.

3 - H. SINZINGER et al., *Platelet Function and Prostaglandins in Patients with Peripheral Vascular Disease Treated with Calcium Dobesilate*, in Prostagl. Leukotr. Med., vol. 29, pp. 1-9, 1987.

4 - E. ERNST, *Improvement of Reduced Erythrocyte Flexibility by Calcium Dobesilate*, in Münch. Med. Wschr., vol. 126, pp. 125-126, 1984.

5 - P. GLOVICZKI et al., *Prevention of Platelet Deposition by Ibuprofen and Calcium Dobesilate in Expanded Polytetrafluoroethylene Vascular Grafts*, in Am. J. Surg., vol. 150, pp. 589-591, 1985.

6 - B. VOJNIOVIC, *Doxium® Reduces Blood Hyperviscosity and Lowers Elevated Intraocular Pressure in Patients with Diabetic Retinopathy and Glaucoma*, in Ophthalmic Res., vol. 23, pp. 12-20, 1991.

7 - O. SCHMUT, *Effet of Calcium Dobesilate on the Inhibition of Collagen Fibrillogenesis by Glucose in vitro*, in Arzneimittelforschung, vol. 39, pp. 1555-1557, 1989.

8 - J. BRUNET et al., *In vitro Antioxidant Properties of Calcium Dobesilate*, in Fund. Clin. Pharmacol., vol. 12, pp. 205-212, 1998.

Le compte rendu du symposium qui a eu lieu le 12 juin 1999 à Genève est à paraître dans Focus on Diabetic Retinopathy :

- A.-A. DOSSO, *Physiopathology of Diabetic Retinopathy : New Concepts* (Suisse).
- C.D.A. STEHOUWER, *Endothelial Dysfunction in the Diabetic Patient* (Hollande).
- R.P. GARAY, *Doxium® Mechanism of Action, Recent Pharmacological Findings* (France).

• J.G. CUNHA-VAZ, *Diabetic Retinopathy : Diagnosis, Investigation including Fluorometry and Medication* (Portugal).

• M. ULBIG, *Doxium® : The Caldiret Clinical Study, its Aims and Methodology* (Allemagne).

• A. SERES, *Diabetic Retinopathy : Current Treatment Considerations, a Practising Ophthalmologist's View* (Hongrie).



Au service de la
médecine.



P H A R M A

OM PHARMA • Rue du Bois-du-Lan 22 • Case postale 84 • 1217 Meyrin 2/Genève
Tél. 022 783 11 11 • Fax 022 783 11 22 • mailbox@ompharma.com

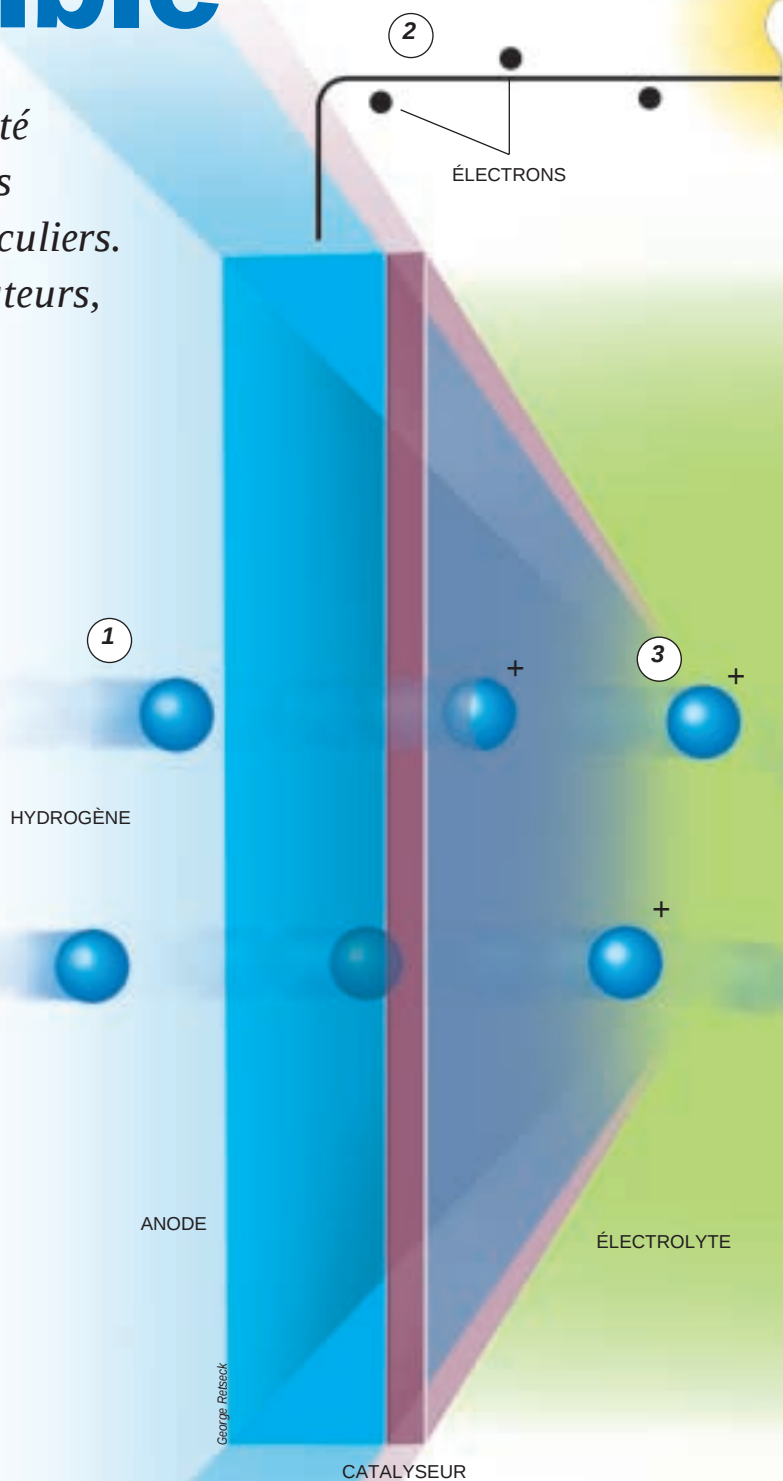
Les piles à combustible

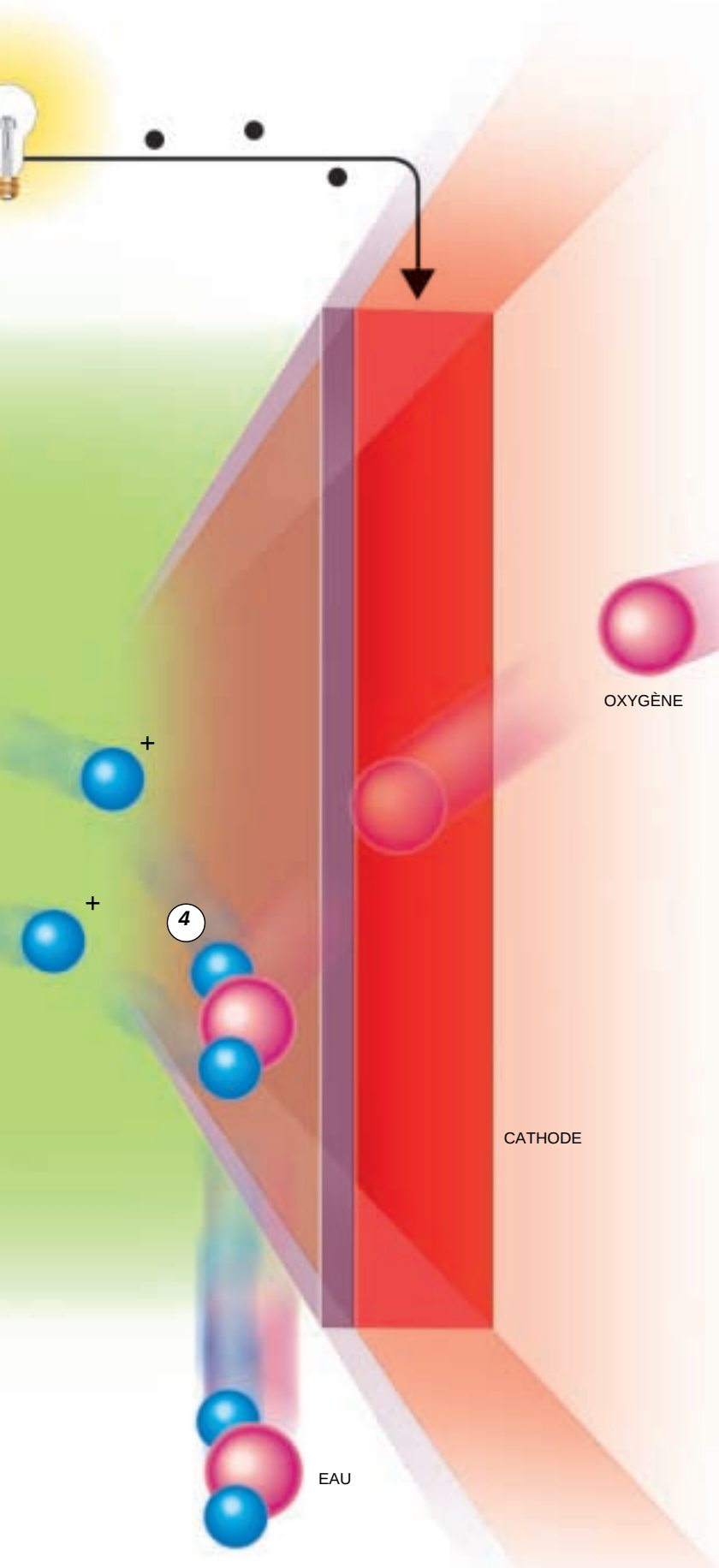
Ces générateurs chimiques d'électricité ont été longtemps réservés aux engins spatiaux ou à d'autres systèmes particuliers. Ils alimentent aujourd'hui des ordinateurs, des automobiles ou des bâtiments.

En 1839, l'électrochimiste britannique William Grove démontre que la réaction chimique par laquelle l'hydrogène et l'oxygène se combinent et forment de l'eau peut produire de l'électricité. La pile à combustible qu'il invente alors restera toutefois une curiosité de laboratoire jusque dans les années 1960, quand la NASA utilise le phénomène pour alimenter ses véhicules spatiaux en électricité. Les piles à combustible d'alors sont légères, mais très coûteuses. Aujourd'hui, on adapte ces dispositifs propres et silencieux, et de rendement élevé, à l'alimentation électrique de téléphones cellulaires, d'ordinateurs portables, d'automobiles et de bâtiments.

Les piles à combustible s'imposent-elles? Les difficultés techniques sont nombreuses. L'alimentation en combustible nécessite souvent l'ajout de systèmes annexes complexes : l'hydrogène liquide, riche en énergie, doit être stocké à -253°C , température proche du zéro absolu (-273°C) ; le méthanol, liquide à température ambiante, contient beaucoup d'hydrogène, mais il ne le libère qu'après une réaction chimique qui consomme de l'énergie et qui produit du monoxyde et du dioxyde de carbone. De plus, la plupart des piles à combustible requièrent des catalyseurs coûteux qui contiennent du platine ou d'autres métaux précieux.

Les chercheurs et les ingénieurs tentent de remédier à ces défauts. Ils ont ainsi divisé par plus de 30 la quantité de platine nécessaire au fonctionnement de certaines piles à combustible. Les trois articles de ce dossier décrivent les piles à combustible utilisées dans trois domaines : la propulsion des véhicules, où le moteur à combustion interne reste difficile à battre ; la production domestique d'électricité, où les centrales produisant des mégawatts sont remplacées par des dispositifs individuels plus petits ; l'alimentation des appareils électroniques portables, où des piles à combustible miniatures pourraient remplacer les accumulateurs.





PAGE 38



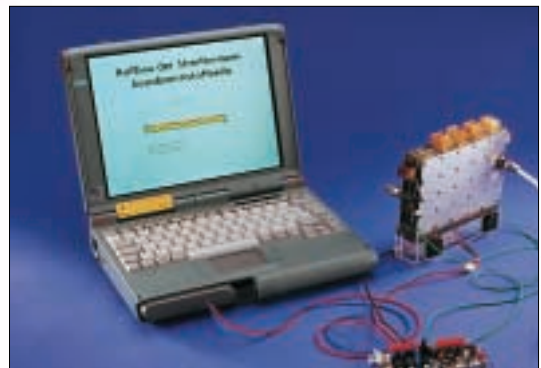
Daimler-Benz

PAGE 44



Plug Power

PAGE 48



Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems

LA PILE À COMBUSTIBLE est une pile électrique continuellement approvisionnée en réactifs. Elle est constituée de deux électrodes, séparées par un électrolyte (un matériau qui bloque le passage des électrons, mais qui laisse circuler les ions). Un combustible contenant de l'hydrogène arrive sur une électrode (l'anode) (1), qui capte les électrons de l'hydrogène, laissant dans l'électrolyte des ions chargés positivement. Les électrons circulent dans un circuit externe (2), tandis que les ions diffusent dans l'électrolyte (3). Sur l'autre électrode (la cathode) (4), les électrons se combinent aux ions hydrogène et à l'oxygène de l'air, formant de l'eau. Pour déclencher la réaction, on disperse un catalyseur dans les deux électrodes poreuses, le plus souvent du platine.

Le plein d'hydrogène, s'il vous plaît!

JOHN APPLEBY

Des autobus et des voitures électriques propres sont propulsés grâce à des piles à combustible, alimentées par des carburants riches en hydrogène.

Entre 1986 et 1996, le nombre de véhicules circulant sur l'ensemble des routes du monde a augmenté de 30 pour cent, atteignant 634 millions. Leurs moteurs, souvent à combustion interne, consomment et polluent individuellement de moins en moins, mais la pollution globale augmente en raison de l'accroissement du nombre des véhicules. Les oxydes d'azote et les autres gaz rejetés par les véhicules menacent la santé humaine, surtout dans les grandes agglomérations où la circulation est dense. L'accroissement des émissions de gaz à effet de serre, tel le dioxyde de carbone, inquiète les climatologues : tous les véhicules réunis auraient émis, en 1996, 3,7 milliards de tonnes de dioxyde de carbone. En outre, les plus grandes réserves mondiales de pétrole sont dans des pays du Moyen-Orient politiquement instables, et ces réserves ne sont pas inépuisables.

Comment réduire la consommation des véhicules, ainsi que leur pollution? La plupart des constructeurs automobiles étudient aujourd'hui des moteurs électriques qui sont alimentés par des piles à combustible. Contrairement aux accumulateurs, qui stockent une quantité limitée d'énergie et qu'il faut recharger longuement, les piles à combustible fonctionnent tant qu'on les alimente en combustible.

Une pile à combustible produit de l'électricité en orchestrant l'oxydation d'hydrogène sur une électrode, nommée l'anode, et la réduction d'oxygène de l'air en eau à l'autre électrode, la cathode (voir la figure de la page 36). Le rendement pratique d'un tel système, compris entre 45 et 60 pour cent, est inférieur au rendement théorique, mais bien supérieur au rende-

ment réel d'un moteur à combustion interne, qui n'est que de 15 pour cent en moyenne (dans des conditions de fonctionnement optimales, le rendement d'un moteur diesel atteint 40 pour cent). La supériorité de la pile à combustible provient en particulier de la différence d'allure des courbes de variation du rendement en fonction de la puissance fournie : pour un moteur thermique, le rendement est bon dans une gamme étroite de puissance, mauvais ailleurs, en particulier à bas régime ; pour la pile à combustible, le rendement est maximal à bas régime et décroît lentement quand la puissance fournie augmente. Pour un véhicule qui circule en agglomération, à faible vitesse et avec beaucoup d'arrêts, la pile à combustible est donc plus avantageuse que le moteur à combustion.

Plusieurs types de piles à combustible, distinguées par la nature de l'électrolyte qui sépare les électrodes, sont utilisables pour la propulsion de véhicules. Aucune n'a de rendement élevé sans un catalyseur, généralement à base de platine, qui accélère la réduction de l'oxygène. Or, le platine est un métal rare et cher : les constructeurs tentent d'en réduire les quantités nécessaires. L'autre grande difficulté posée par l'emploi des piles à combustible concerne l'alimentation en hydrogène. On cherche comment le stocker dans des réservoirs compacts et légers, ou comment le produire à partir d'hydrocarbures, de méthanol ou d'essence.

Le bon électrolyte

La résistance électrique de l'électrolyte et des réactions irréversibles sur les électrodes réduisent le rendement des

piles à combustible. On réduit la résistance de l'électrolyte en utilisant des électrolytes fortement acides ou basiques. Les premières piles à combustible utilisées pour la propulsion d'un véhicule (un tracteur agricole de la Société *Allis-Chalmers*, en 1959) étaient des piles alcalines à hydrogène et à oxygène comprimés. Toutefois, quand l'hydrogène ou l'oxygène contenaient du dioxyde de carbone, un carbonate solide, qui précipitait dans l'électrolyte, bloquait le fonctionnement de la pile. À cause de ce défaut, les constructeurs, qui envisageaient la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures (ce qui produit du dioxyde de carbone) à bord des véhicules, ont peu étudié les piles alcalines, pourtant très performantes lorsque l'on dispose d'hydrogène et d'oxygène de pureté industrielle (dans les navettes spatiales, par exemple). Rentreront-elles en grâce? Elles ont des atouts : leur fabrication est peu coûteuse et elles fonctionnent avec beaucoup moins de platine que les autres piles à combustible.

Les piles à électrolytes acides ne sont pas perturbées par le dioxyde de carbone, mais elles ont d'autres défauts. Ainsi, on ne peut pas accélérer les réactions (donc augmenter les rendements) par chauffage, car les acides sont généralement utilisés en solution aqueuse, ce qui impose que la température reste inférieure à 100 °C. Seul l'acide phosphorique concentré peut être porté à une température qui atteint 200 °C. De telles piles ont été installées avec succès dans des autobus urbains, mais elles doivent être préchauffées pendant plusieurs heures.

Des électrolytes solides, qui ne s'évaporent pas, ne se décomposent

pas et ne coulent pas, sont d'utilisation plus simple que les électrolytes liquides. Depuis les années 1960, les chimistes ont ainsi fabriqué et testé de nombreux électrolytes polymères. Par exemple, le Nafion®, de la Société Du Pont, contient des groupes acide sulfonique $-SO_3H$ qui assurent la circulation des ions hydrogène (ou protons) : on fabrique une pile à membrane échangeuse de protons, qui fonctionne à environ 80 °C, en séparant les électrodes par une membrane de Nafion®. L'épaisseur d'une cellule, formée de deux électrodes et d'une membrane, atteint à peine 2,5 millimètres. En pratique, on en empile plusieurs afin d'obtenir la puissance nécessaire à la propulsion d'un véhicule. La cathode d'une cellule et l'anode de la cellule adjacente sont séparées par une plaque étanche qui assure aussi leur connexion électrique en série. Chaque face de cette plaque est munie de distributeurs qui amènent l'hydrogène et l'oxygène vers

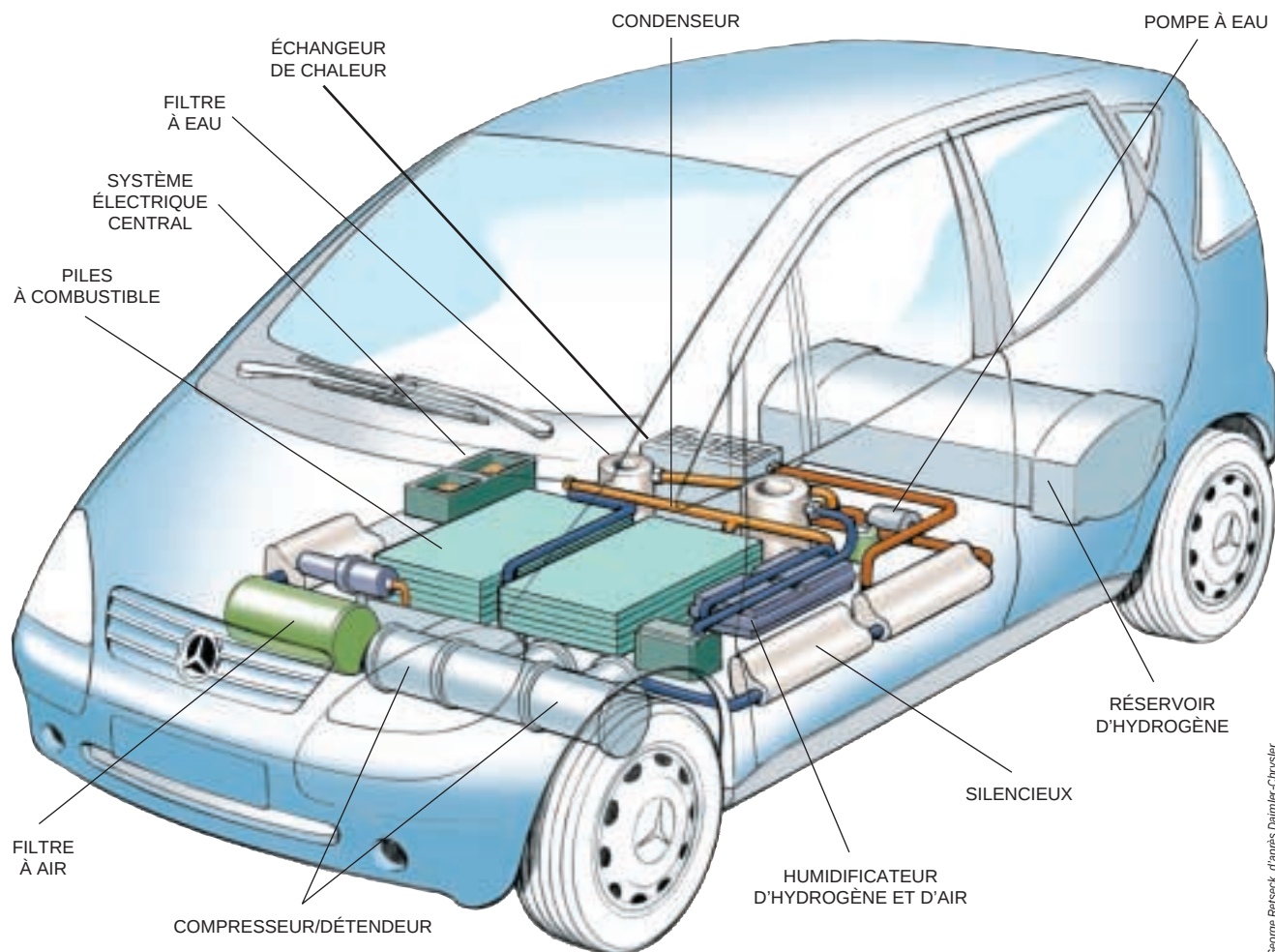
les électrodes : des canaux ou des matériaux poreux. Les plaques peuvent aussi contenir des canaux de circulation d'eau de refroidissement. Ces piles à membrane échangeuse de protons sont aujourd'hui utilisées dans tous les véhicules à piles à combustible.

Indispensable platine

Les piles à membrane échangeuse de protons ont toutefois un grave inconvénient : elles ne fonctionnent qu'avec un coûteux catalyseur à base de platine. Aujourd'hui, on dépose ce métal sous la forme de particules de cinq à dix nanomètres de diamètre (les plus petites que l'on sache fabriquer) à la surface de fines particules de carbone. En 1986, les piles à combustible utilisaient 16 grammes de platine par kilowatt de puissance produite. Le coût du platine, supérieur à 1 000 francs par kilowatt, était rédhibitoire, car les automobiles ont besoin de 50 kilowatts au

maximum de leur puissance. Depuis, des chercheurs du Laboratoire de Los Alamos, de l'Université A&M et de plusieurs entreprises ont divisé par 30 cette quantité, et d'autres améliorations de la structure des électrodes et de la façon dont le platine est utilisé la diviseront peut-être encore par deux. On ne gagnera guère davantage, sauf découverte imprévue, par exemple si l'on remplaçait le platine par un autre matériau, ce qui a été tenté, sans succès jusqu'à présent.

L'utilisation du platine pose un problème d'approvisionnement : si l'on équipait chaque année deux millions de voitures, soit environ cinq pour cent de la production automobile mondiale, avec des piles à combustible de 50 kilowatts, on consommerait 50 tonnes de platine, soit un tiers de la production mondiale actuelle. On récupérera bien sûr le platine à la fin de la vie des piles à combustible, mais il est malgré tout peu probable que l'on produise



1. DES PILES À COMBUSTIBLE installées sous le plancher produisent l'électricité nécessaire à la propulsion de ce véhicule, la *Necar 4* de la Société DaimlerChrysler. Un compresseur maintient les piles sous pression. L'air et l'hydrogène servant de carburant traversent

un humidificateur et un échangeur thermique avant d'arriver à la pile. Un condenseur récupère l'eau produite par la pile. L'hydrogène liquide est stocké dans un réservoir cryogénique. Un radiateur à air (qui n'est pas dessiné) évacue la chaleur excessive.

George Retsek, d'après DaimlerChrysler

un jour en grand nombre des véhicules propulsés uniquement par des piles à combustible à membrane échangeuse de protons.

Les quantités de platine nécessaires sont moindres dans les piles qui fonctionnent sous une pression de plusieurs atmosphères : les vitesses de diffusion et de réaction de l'hydrogène et de l'oxygène sont augmentées. Toutefois, les gains sont faibles, et la pressurisation alourdit les piles, notamment à cause de la nécessité d'un compresseur. En outre, le compresseur, bruyant, réduit le rendement.

Aujourd'hui, tous les constructeurs de piles les pressurisent aux alentours de 1,5 atmosphère. La Société *Ballard Power Systems* fabrique ainsi des piles qui utilisent la pression appliquée pour expulser l'eau qui obstrue les canaux d'arrivée de l'oxygène. En 1989, cette société a mis au point une pile, de

45 kilogrammes pour un volume d'environ 30 litres, qui produisait cinq kilowatts à partir d'hydrogène gazeux et d'air comprimé. Toutefois, ce dispositif contenait pour 3 000 francs de platine. Un nouveau système, présenté en 1995, peut concurrencer le moteur à combustion interne : pour le même poids et le même volume, il produit 32,3 kilowatts, avec un rendement de 54 pour cent, et deux à dix fois moins de platine (la quantité exacte est tenue secrète). Différents modèles de piles de la Société *Ballard* équipent aujourd'hui des autobus qui roulent à Vancouver et à Chicago, ainsi que la plupart des prototypes automobiles à piles à combustible (voir la figure 1).

Les constructeurs automobiles américains qui participent à un projet national d'étude de voiture propre ont retenu la pile à combustible à membrane échangeuse de protons parmi

leurs deux voies de recherche (la seconde est l'association d'un moteur à combustion interne et d'accumulateurs électriques). D'ici à juillet 2000, ils auront dépensé entre cinq et dix milliards de francs pour la mise au point de cette pile.

Selon ces constructeurs, une pile à combustible ne sera compétitive avec le moteur à combustion interne que si elle coûte moins de 300 francs par kilowatt. Comment y parvenir ? On peut associer une pile à combustible de puissance moyenne et un accumulateur électrique, qui fournirait la puissance complémentaire nécessaire aux accélérations. Un tel système aurait un rendement total d'environ 40 pour cent si l'on récupérait l'énergie dans l'accumulateur lors des freinages (le moteur est alors transformé en générateur). L'accumulateur faciliterait aussi le démarrage des véhicules dont les piles à combustible devraient être préchauffées. Cette configuration a été utilisée sur plusieurs véhicules, notamment des autobus alimentés par des prototypes de piles à combustible à l'acide phosphorique. De tels véhicules hybrides pourraient être produits en grand nombre, en particulier avec des piles à combustible alcalines, qui nécessitent cinq fois moins de platine que les piles à membrane échangeuse de protons (mais pour lesquelles il faut enlever le dioxyde de carbone de l'air).

On réduira aussi les coûts en utilisant de nouveaux matériaux composites (graphite et polymères) et des mousses de métal résistant à la corrosion pour les distributeurs des plaques qui relient les électrodes. Le coût des membranes, 570 francs par kilowatt pour une pile classique, reste aussi un obstacle important. Selon la Société *Du Pont*, ce prix serait divisé par dix si la production atteignait 250 000 véhicules par an, mais le gain reste insuffisant, et les ingénieurs continuent à chercher de nouveaux électrolytes, avec des résultats encourageants en laboratoire.

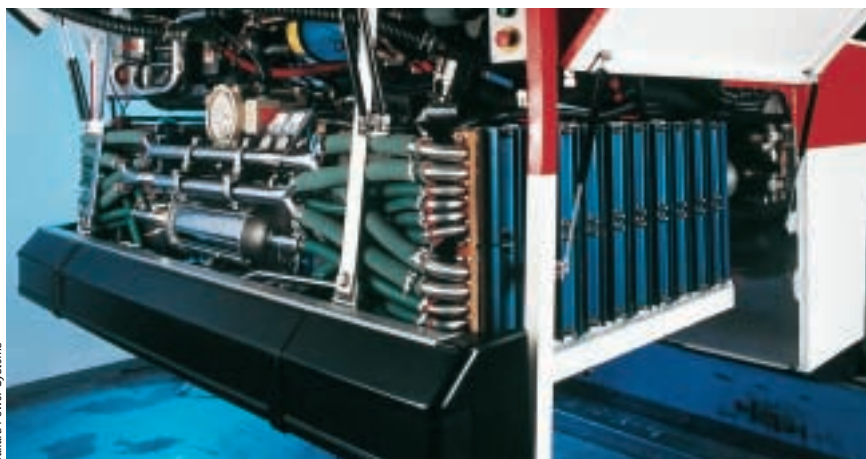
Un plein volumineux

L'oxygène est disponible en grandes quantités dans l'air qui nous entoure, mais comment emporter dans une automobile les trois kilogrammes d'hydrogène nécessaires à un trajet de 500 kilomètres ? À la pression atmosphérique, cette masse occupe un volume de 36 mètres cubes, soit cinq ou six fois le volume de l'habitacle.



Karl Kordesch

2. CETTE AUSTIN A40, construite en 1966, était équipée de piles à combustible alcalines fabriquées par la Société *Union Carbide*. Ce véhicule n'a qu'un intérêt historique : les piles occupaient presque tout l'intérieur de la voiture, de sorte que les réservoirs d'hydrogène comprimé devaient être installés sur le toit.



Ballard Power Systems

3. UN AUTOBUS construit par la Société *Ballard Power Systems*, au Canada, fonctionne avec des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (visibles à droite). Il consomme de l'hydrogène gazeux comprimé et ne pollue pas.

La pressurisation du gaz à 700 atmosphères réduit son volume à 180 litres, trois fois plus qu'un réservoir d'essence actuel. La Société *Ford* prévoit de fabriquer un tel réservoir en matériaux composites, qui ne pèserait alors que 25 kilogrammes. La liquéfaction apporte un gain sup-

plémentaire : un réservoir cryogénique de 100 litres, pesant 45 kilogrammes, suffirait pour stocker les trois kilogrammes d'hydrogène. Toutefois, la liquéfaction de l'hydrogène consomme 40 pour cent de l'énergie contenue dans le gaz, et l'hydrogène liquide s'évapore rapide-

ment : après une semaine de stationnement, le réservoir serait vidé.

Le stockage le plus compact de l'hydrogène est aujourd'hui réalisé grâce à des composés nommés hydrures métalliques, qui absorbent jusqu'à deux pour cent de gaz en poids : 50 litres d'hydrure suffiraient à contenir les trois

DATE	PROMOTEUR	VÉHICULE	PILES	COMBUSTIBLE, RAYON D'ACTION
1966	Karl Kordesch	Austin A40	Alcalines, 6 kilowatts	Hydrogène comprimé, 320 kilomètres
1990 (opérationnel en avril 1994)	<i>H Power</i> , Université de Georgetown, Gouvernement des États-Unis	Trois autobus de 9,1 mètres	Acide phosphorique, 50 kilowatts	Méthanol reformé
1991 (opérationnel en février 1993)	<i>Ballard Power Systems</i>	Autobus de 9,8 mètres	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 120 kilowatts	Hydrogène comprimé
octobre 1993	<i>Energy Partners</i>	Voiture de sport «verte»	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 15 kilowatts	Hydrogène comprimé, 100 kilomètres
avril 1994	<i>Daimler-Benz</i>	Necar (utilitaire Mercedes-Benz 180)	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 60 kilowatts	Hydrogène comprimé
1994-1997	<i>Ballard</i>	Six autobus de 12,2 mètres	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 205 kilowatts	Hydrogène comprimé
mai 1996	<i>Daimler-Benz</i>	Necar 2 (Mercedes-Benz classe V)	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 50 kilowatts	Hydrogène comprimé, 250 kilomètres
novembre 1996	<i>Toyota</i>	Véhicule de sport RAV4	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 10 kilowatts, hybride	Hydrures métalliques, 250 kilomètres
mai 1997	<i>Daimler-Benz</i>	Nebus (autobus de 12 mètres)	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 190 kilowatts	Hydrogène comprimé, 250 kilomètres
août 1997	<i>Renault</i>	Laguna break	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 30 kilowatts	Hydrogène liquide, 500 kilomètres
septembre 1997	<i>Toyota</i>	Véhicule de sport RAV4	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 25 kilowatts, hybride	Méthanol reformé, 500 kilomètres
septembre 1997	<i>Daimler-Benz</i>	Necar 3 (Mercedes-Benz classe A)	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 50 kilowatts	Méthanol reformé, 400 kilomètres
décembre 1997	<i>Mazda</i>	Demlo FCEV break	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 25 kilowatts, hybride	Hydrures métalliques 170 kilomètres
mai 1998	Université de Georgetown, Nova BUS, Ministère américain des Transports	Autobus de 12 mètres	Acide phosphorique, 100 kilowatts, hybride	Méthanol reformé, 550 kilomètres
juillet 1998	<i>DaimlerChrysler</i>	Necar 4 (Mercedes-Benz classe A)	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 50 kilowatts	Hydrogène liquide, 400 kilomètres
juillet 1998	<i>Zevco</i>	Taxi londonien Millenium	Alcaline, 5 kilowatts, hybride	Hydrogène comprimé, 150 kilomètres
octobre 1998	<i>Opel</i>	Zafira	Membrane échangeuse de protons, sous pression, 50 kilowatts, hybride	Méthanol reformé

4. DE NOMBREUX VÉHICULES À PILES À COMBUSTIBLE ont été construits ces dernières années. Le tableau ci-dessus présente les plus notables de ceux qui ont été homologués pour la circulation sur les autoroutes.

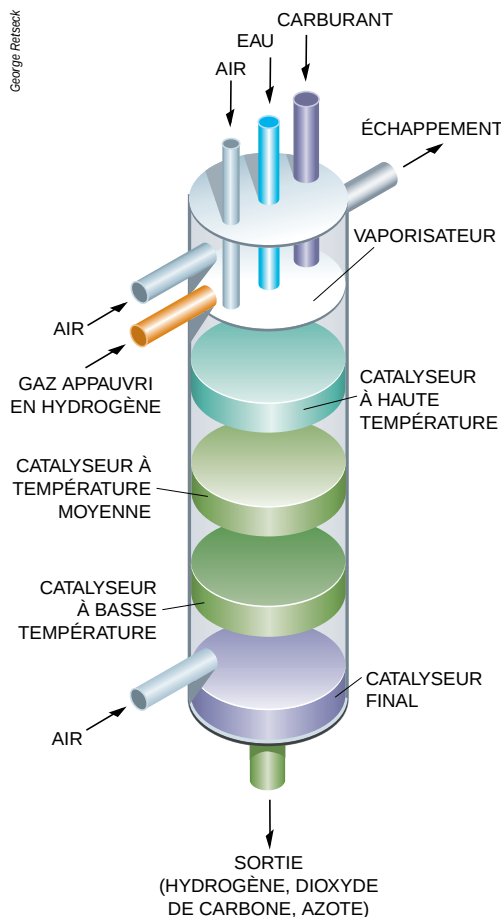
kilogrammes d'hydrogène. Comme ces matériaux sont chers et lourds, des chercheurs de l'Université Northeastern ont mis au point des nanofibres de carbone qui absorberaient de façon réversible de l'hydrogène à température ambiante. Si les études en cours confirment leurs résultats et même si ce matériau ne stocke que la moitié de la quantité d'hydrogène annoncée, les trois kilogrammes d'hydrogène tiendraient alors dans 35 litres, soit 1 000 fois moins que sous forme gazeuse.

Pour éviter de stocker l'hydrogène dans les véhicules, on pourrait le produire à bord, par reformage d'un composé hydrocarboné, tel le méthanol (on fait réagir le méthanol avec de la vapeur d'eau, à 280 °C, en présence d'un catalyseur). Comme le reformage produit un peu de dioxyde de carbone, ces systèmes ne sont pas aussi propres que les piles alimentées directement par de l'hydrogène. En outre, le transport et le stockage du méthanol nécessitent la mise au point de nouveaux réservoirs et l'organisation de sa distribution dans les stations-service.

Les piles à combustible à acide phosphorique fonctionnent particulièrement bien avec un reformeur, car leur système de chauffage produit simultanément la vapeur; leur température préviendrait aussi l'empoisonnement du catalyseur par les petites quantités de monoxyde de carbone produites lors du reformage (le monoxyde de carbone s'adsorbe sur les sites actifs du catalyseur; le chauffage entraîne sa désorption). Dans ces piles, le rendement de la transformation du méthanol en électricité atteint presque 50 pour cent. Depuis 1990, la Société *H Power* a ainsi construit plusieurs prototypes d'autobus silencieux, dont le rendement est le double de celui des autobus diesels, et qui n'émettent respectivement que 1,5 et 0,25 pour cent des quantités autorisées de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote.

Le reformage du méthanol convient moins bien aux membranes échangeuses de protons: l'empoisonnement du catalyseur n'est évité qu'au prix d'une étape supplémentaire d'oxydation catalytique, qui réduit le monoxyde de carbone à moins de dix parties par million, et d'une grande quantité de catalyseur, un alliage de

George Retzack



5. UN REFORMEUR POLYVALENT pourrait transformer l'essence ou le méthanol en un mélange gazeux riche en hydrogène pour les piles à combustible. La combustion du gaz contenant de l'hydrogène résiduel, provenant des anodes de la pile à combustible, chaufferait le carburant, l'eau et l'air, qui réagiraient au contact du catalyseur à haute température. Des catalyseurs complémentaires, actifs à des températures de plus en plus basses, réduiraient la quantité de monoxyde de carbone et augmenteraient la concentration en hydrogène dans le mélange d'échappement.

platine et de rhuthénium, sur l'anode. En outre, une partie de l'hydrogène produit doit être brûlé pour la production de vapeur dans le reformeur. La Société *Toyota* a présenté un véhicule équipé d'un tel système, dont le rendement n'était que de 37 pour cent. Un tel rendement peut être obtenu par un véhicule hybride propulsé par un moteur thermique et par un accumulateur, alors que le méthanol est aujourd'hui environ deux fois plus cher que l'essence pour un contenu énergétique équivalent (à terme, on devrait toutefois arriver au même coût). De plus, un reformeur de méthanol est volumineux et lourd.

Pourquoi ne pas produire de l'hydrogène en reformant simplement l'essence que l'on trouve aujourd'hui dans les stations-service? On profiterait de l'infrastructure de distribution déjà en

place. Dans un projet des Sociétés *Shell* et *DaimlerChrysler*, les véhicules seraient équipés d'un reformeur polyvalent, qui produirait de l'hydrogène à partir de méthanol ou d'essence et qui consommerait une partie du combustible pour produire la chaleur nécessaire (voir la figure 5). Le Laboratoire américain Argonne a testé un système qui convertit en hydrogène l'essence délivrée à la pompe avec un rendement de 78 pour cent. Toutefois, si l'on compte l'énergie consommée dans la vaporisation et l'énergie perdue dans la pile à combustible, le rendement global d'un véhicule ne serait que de 33 pour cent. En outre, le démarrage du reformeur à basse température doit encore être amélioré.

L'essence actuelle contient du soufre, qui empoisonne le catalyseur. Avec des piles stationnaires à acide phosphorique, l'essence devrait être désulfurée avant d'être transformée en gaz riche en hydrogène. Cependant, cette désulfuration est quasi impossible à bord des véhicules. Une possibilité est de faire traverser à l'hydrogène une membrane de palladium, à chaud et sous pression. Les sociétés pétrolières pourraient aussi produire de l'essence sans soufre qu'utiliseraient à la fois les véhicules à piles à combustible et les moteurs à combustion interne à haut rendement.

Verrons-nous un jour des «pompes à hydrogène» dans toutes les stations-service? Nos véhicules

consommeront alors moins d'énergie et seraient plus propres. En attendant, les techniques doivent encore progresser et, surtout, le coût des piles à combustible doit baisser.

John APPLEBY est professeur d'électrochimie à l'Université A&M.

A. John APPLEBY et Frank R. FOULKES, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, 1989.

Leo J. M. J. BLUMEN et Michael N. MUGERWA, *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, 1993.

Karl KORDESCH et Günter SIMADER, *Fuel Cells and Their Applications*, John Wiley & Sons, 1996.

Christopher E. BORRONI-BIRD, *Fuel Cell Commercialization Issues for Light-Duty Vehicle Applications*, in *Journal of Power Sources*, vol. 61, n° 1-2, pp. 33-48, 1996.

Une centrale électrique dans votre sous-sol

ALAN LLOYD

Des piles à combustible équipent aujourd'hui des maisons, qui n'ont plus besoin d'être reliées au réseau électrique.

Produite dans des centrales de plusieurs centaines de mégawatts de puissance, l'électricité parcourt souvent des dizaines, voire des centaines de kilomètres avant d'arriver chez les consommateurs. Dans 10 ou 20 ans, certains d'entre nous produiront leur propre électricité à l'aide d'un petit groupe électrogène, silencieux et efficace, de la taille d'un réfrigérateur, installé dans leur sous-sol ou dans leur cour : des maisons individuelles, des commerces, de petites entreprises, des hôtels, des immeubles d'habitation et même des usines seront ainsi alimentés par des piles à combustible d'une puissance de 5 à 500 kilowatts.

Dans tous les pays industrialisés, des entreprises et des laboratoires perfectionnent de tels systèmes. Quelques sociétés en vendent déjà. Ainsi, depuis presque dix ans, une filiale de la Société *United Technologies* a vendu quelque 170 piles à combustible d'une puissance maximale de 200 kilowatts ; la plupart produisent de la chaleur et de l'électricité dans des installations industrielles, ou servent de générateur de secours. On utilise aussi des piles à combustible dans les stations d'épuration des eaux et dans des usines qui affichent leur respect de l'environnement.

Aujourd'hui, ces piles à combustible coûtent cher : leur utilisation est encore restreinte, et leur achat est toujours largement subventionné par les organismes publics. L'investissement, pour une pile à combustible, est de 20 000 à 25 000 francs par kilowatt, contre 5 000 à 10 000 francs par kilowatt pour une centrale thermique classique ou nucléaire. En outre, on ne

connaît pas encore la durée de vie d'une pile à combustible : aucune installation commerciale n'a fonctionné plus de dix ans (une centrale électrique thermique produit de l'électricité pendant 20 ans au moins, et la Société *Électricité de France* annonce une durée de vie de 40 ans pour ses centrales nucléaires).

Toutefois, les piles à combustible deviendraient compétitives si elles

coûtaient seulement 10 000 francs par kilowatt. Elles ont en effet plusieurs avantages : elles sont propres et silencieuses, elles consomment des combustibles variés et elles sont en général insensibles aux perturbations atmosphériques qui endommagent les réseaux électriques. Elles ont aussi de hauts rendements et permettent la cogénération d'électricité et de chaleur. Contrairement aux centrales thermiques classiques, qui émettent des gaz à effet de serre, et aux centrales nucléaires, qui produisent des déchets radioactifs, les piles à combustible ne rejettent que de l'eau (et éventuellement du dioxyde de carbone). En outre, l'hydrogène, aujourd'hui produit à partir d'hydrocarbures fossiles, pourrait être obtenu par électrolyse de l'eau avec des sources d'énergie renouvelables, telles des éoliennes ou des cellules photovoltaïques. L'épuisement des réserves de pétrole, au cours du siècle prochain, favorisera le passage à une production d'énergie fondée sur les énergies renouvelables.

Propres, rentables et versatiles

La pile à combustible a été inventée il y a plus d'un siècle. Comme les accumulateurs électriques, elle produit du courant électrique en canalisant les électrons qui sont échangés entre des réactifs, au cours d'une réaction électrochimique : au lieu de se combiner violemment, l'hydrogène et l'oxygène réagissent séparément, sur deux électrodes (voir la figure de la page 36). Pour produire une quantité utile de courant électrique, plusieurs cellules sont empilées.



1. CET IMMEUBLE DE NEW YORK est équipé de deux piles à combustible de 200 kilowatts, installées au quatrième étage.

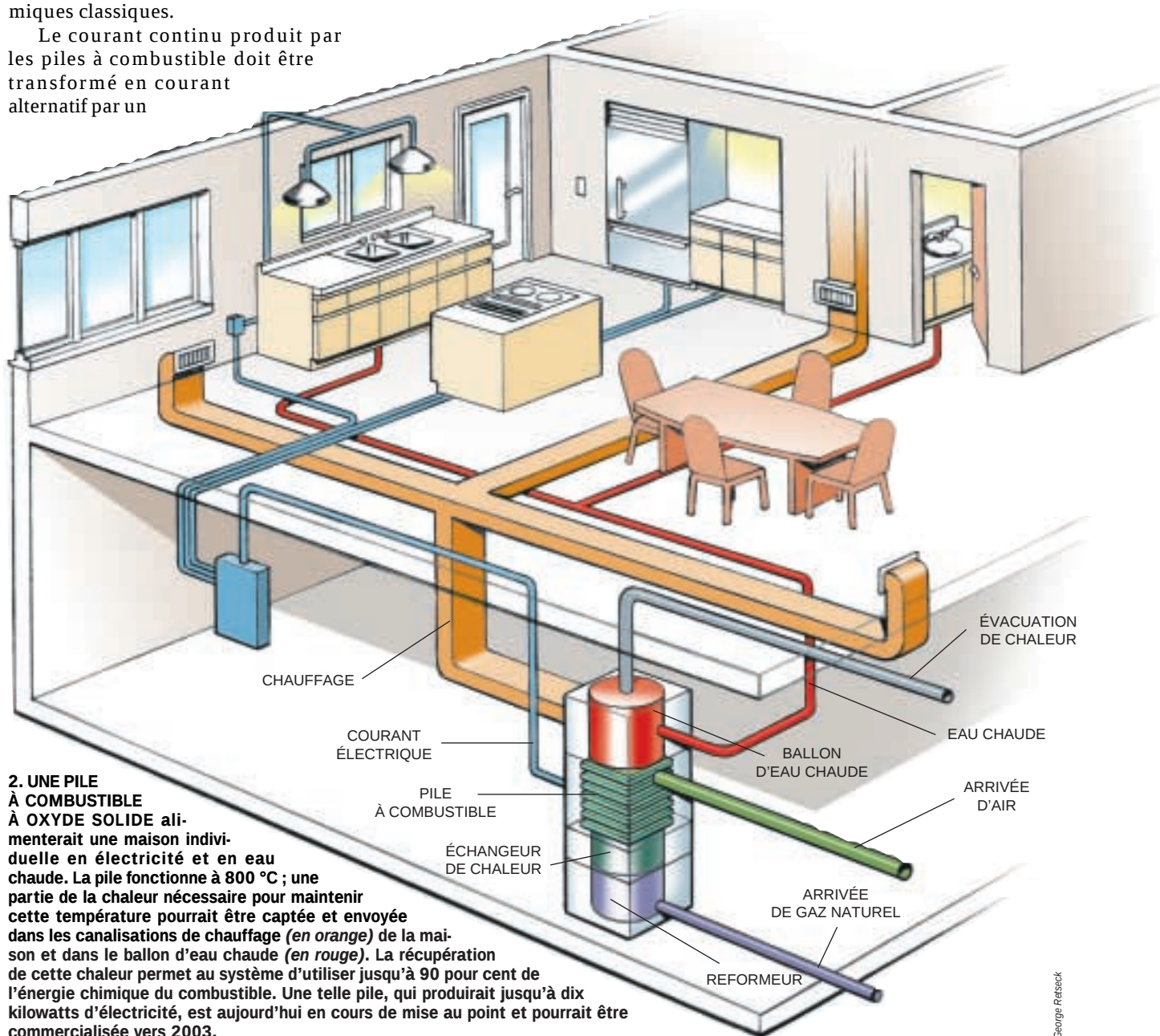
Jack Pottle, Esso. Courtesy of Fox & Fowle Architects

Un tel système fournit un courant électrique continu tant qu'il est alimenté en hydrogène et en oxygène. L'oxygène provient en général de l'air ambiant (ce dernier en contient 21 pour cent), et l'hydrogène est produit par dissociation d'autres molécules telles que l'eau, l'ammoniac, les hydrocarbures fossiles (gaz naturel et distillats de pétrole, propane liquide et charbon gazéifié) et les molécules organiques renouvelables (éthanol, méthanol, produits de décomposition de la biomasse). La transformation de ces composés en hydrogène, nommée reformatage, produit aussi du dioxyde de carbone et d'autres gaz polluants, mais les pollutions sont 10 à 1 000 fois inférieures à celles des centrales thermiques classiques.

Le courant continu produit par les piles à combustible doit être transformé en courant alternatif par un

convertisseur, pour être utilisable dans des activités domestiques ou commerciales. Les rendements du reformeur et du convertisseur ne sont pas de 100 pour cent : ces systèmes dissipent de l'énergie, surtout sous forme de chaleur. Bien que le rendement électrochimique de conversion de l'hydrogène en électricité soit supérieur à 55 pour cent dans la pile elle-même, les pertes d'énergie dans le reformeur et dans le convertisseur abaissent le rendement global à environ 40 pour cent, équivalent à celui d'une turbine à gaz. On obtient des valeurs nettement supérieures en récupérant une bonne partie de la chaleur pour le chauffage d'eau ou d'air.

Quelle puissance doit avoir une pile à combustible stationnaire? Ces 20 dernières années, des entreprises de production d'électricité en ont testé de fortes puissances, sans grand succès : une pile de 4,5 mégawatts, construite à New York en 1982, n'a jamais fonctionné ; une centrale de deux mégawatts, construite en 1995 par la Société *Pacific Gas and Electric*, a fonctionné 3 000 heures sans jamais produire plus de la moitié de sa puissance nominale. Les résultats ont été plus concluants au Japon, où la Société *Tokyo Electric Power* a testé une pile de 4,5 mégawatts en 1984, et une pile de 11 mégawatts qui a fonctionné pendant 23 000 heures, entre 1991 et 1997.



George Retsek

Small is beautiful

Le succès mitigé de ces expériences a conduit les ingénieurs à fabriquer des piles à combustible moins puissantes. Une pile d'une cinquantaine de kilowatts couvre facilement les besoins en électricité d'une maison de cinq ou six pièces, ou d'un commerce tel qu'une blanchisserie. Cette puissance est proche de celle dont a besoin une voiture pour accélérer (voir *Le plein d'hydrogène, s'il vous plaît*, page 38) : des habitations isolées pourraient être alimentées en électricité par la même pile à combustible qui servirait à propulser l'automobile.

Les plus optimistes évaluent à 300 milliards de francs le marché annuel des piles stationnaires de 5 à 100 kilowatts aux États-Unis d'ici 2030. Ont-ils raison ? Aujourd'hui, aux États-Unis, trois sociétés seulement ont installé des piles qui fournissent de l'électricité à des maisons témoins, et la première pile à combustible installée de façon permanente dans un foyer n'a été mise en service qu'en juin 1998 (voir la figure 3).

Des piles plus puissantes, pour des usages industriels ou commerciaux, sont aussi à l'étude. Une société espère bientôt commercialiser une pile à combustible stationnaire de 500 kilowatts, et plusieurs autres préparent ou ven-

dent déjà des piles de 200 à 300 kilowatts. Ces dernières pourraient, par exemple, alimenter plusieurs magasins d'un centre commercial, un petit centre médical ou un centre d'affaires. Une pile de 300 kilowatts est ainsi en cours d'installation par les Sociétés *Alstom* et *Ballard*, à Berlin.

Pour satisfaire des besoins plus importants, on pourrait associer plusieurs piles. Ainsi, les constructeurs d'un nouvel immeuble new-yorkais (voir la figure 1), qui sert de vitrine pour les techniques «propres», ont installé deux piles à combustible de 200 kilowatts pour l'alimentation en eau chaude, l'éclairage de la façade et l'alimentation électrique de secours.

Des piles à combustible ont aussi été choisies lorsque leurs caractéristiques compensaient leur coût élevé. Ainsi, l'installation d'une pile de 200 kilowatts, dans le commissariat de police de Central Park, à New York, a évité le creusement de tranchées dans le parc. Au Nebraska, le centre de traitement des transactions par cartes de crédit de la Société *First National Bank* sera également équipé de quatre piles à combustible de 200 kilowatts : doublée par des générateurs auxiliaires de secours et par le réseau électrique local, cette alimentation sera très fiable.

L'acide phosphorique en tête

Comme la taille et le poids des piles à combustible ont peu d'importance dans les applications au bâtiment, de nombreux types de piles sont utilisables. Il en existe cinq principaux, que l'on distingue par leur électrolyte : piles à acide phosphorique, à carbonate fondu, à oxyde solide, à membrane échangeuse de protons et piles alcalines.

La pile à acide phosphorique est celle qui fonctionne le mieux aujourd'hui. Toutes les piles de plus de 100 kilowatts vendues sont à acide phosphorique. Dans l'ensemble du monde, douze sociétés commercialisent ou mettent au point ces piles. La Société *ONSI* en a vendu environ 170, alimentées presque toutes au gaz naturel ; certaines ont fonctionné des dizaines de milliers d'heures. Aux États-Unis, l'achat de beaucoup de ces piles a été subventionné par les ministères de la Défense et de l'Énergie. Les acquéreurs ont reçu 6 500 francs par kilowatt, plafonné à un tiers du coût total du projet. Plus de 120 millions de francs ont été ainsi distribués aux acheteurs et aux installateurs de plus de 90 piles à combustible. Quelques sociétés japonaises ont aussi vendu environ 120 piles à acide phosphorique de 50 à 500 kilowatts, dont plusieurs ont fonctionné plus de 40 000 heures.

Aux États-Unis, comme au Japon, la plupart des piles à acide phosphorique installées fournissent à la fois de la chaleur et de l'électricité. Cinq autres types d'installations s'équipent depuis peu : les décharges, les stations d'épuration des eaux usées, les usines agroalimentaires, les centrales électriques qui ne peuvent tolérer aucune interruption et les installations qui respectent l'environnement. Les trois premiers types utilisent ainsi le méthane, qui autrement serait un déchet indésirable : la gratuité de ce combustible facilite l'amortissement des installations.

Malgré ces succès, le coût des piles à acide phosphorique se stabilise depuis plusieurs années à environ 25 000 francs par kilowatt, soit le triple du prix qui les rendrait compétitives. Certains industriels en ont déduit que la technique est dans l'impasse, et la plupart des nouveaux fabricants de piles à combustible se concentrent sur

Comparaison des piles à combustible

ÉLECTROLYTE	Membrane échangeuse de protons	Acide phosphorique	Carbonate fondu	Oxyde solide
TEMPÉRATURE DE FONCTIONNEMENT	80 °C	Environ 200 °C	650 °C	800-1 000 °C
PORTEUR DE CHARGE	Ion hydrogène	Ion hydrogène	Ion carbonate	Ion oxygène
REFORMAGE	Externe	Externe	Interne ou externe	Interne ou externe
MATÉRIAU DE LA PILE	À base de carbone	À base de graphite	Acier inoxydable	Céramique
CATALYSEUR	Platine	Platine	Nickel	Pérovskites (titanate de calcium)
RENDEMENT (EN POUR CENT)	40 à 50	40 à 50	Plus de 60	Plus de 60
ÉTAT DE MISE AU POINT	Prototypes jusqu'à 50 kilowatts ; piles de 250 kilowatts dans quelques années	Pile de 200 kilowatts commercialisées ; une pile de onze mégawatts a été testée	Prototype de deux mégawatts	Prototypes jusqu'à 100 kilowatts

d'autres types de piles. Les piles à combustible à carbonate fondu et à oxyde solide fonctionnent toutes les deux à plus de 650 °C : comme son nom l'indique, l'électrolyte de la pile à carbonate fondu est un sel liquide, et les piles à oxyde solide nécessitent des températures élevées pour le reformage interne et l'ionisation de l'hydrogène sans catalyseurs onéreux. En outre, l'électrolyte ne conduit qu'à partir de 800 °C. La chaleur nécessaire est produite à partir de l'énergie rejetée par la pile, sans nuire au rendement électrique. Comme pour les piles à acide phosphorique, on récupère une partie de la chaleur dissipée pour la production d'eau chaude et le chauffage des pièces d'habitation (voir la figure 2).

La centrale de deux mégawatts que nous avons déjà évoquée était constituée de piles à carbonate fondu. Des piles de moindre puissance sont actuellement en cours de mise au point. Une quarantaine d'entreprises dans le monde s'intéressent aux piles à oxyde solide.

Un sérieux outsider

Malgré leurs adaptations récentes, les piles à combustible à acide phosphorique, à carbonate fondu et à oxyde solide sont toutefois des techniques mises au point à l'époque où l'on pensait construire des centrales de forte puissance. Les piles à membrane échangeuse de protons, en revanche, sont apparues en même temps que l'idée de petites centrales de production électrique. Elles semblent prometteuses, car les coûts de production de leurs électrolytes ont fortement baissé et l'on a mis au point des catalyseurs qui résistent mieux au blocage par le monoxyde de carbone produit lors du reformage.

L'électrolyte d'une pile à membrane échangeuse de protons est une mince membrane semi-perméable, qui ne laisse passer que les ions chargés positivement, tels les ions hydrogène (ou protons), mais pas les électrons (la membrane contient des groupements chargés négativement). Il y a quelques années, des ingénieurs ont découvert que le Gore-Tex®, un matériau utilisé pour la fabrication de vêtements étanches à l'eau et au froid, peut renforcer la membrane, améliorant ainsi ses caractéristiques de fonctionnement :



3. UNE PILE À COMBUSTIBLE à membrane échangeuse de protons, de la taille d'un réfrigérateur, installée près du garage, alimente une maison en électricité. Elle fournit sept kilowatts, assez pour couvrir la plupart des besoins de la maison, sauf aux heures de pointe.

elle peut être plus mince et plus résistante mécaniquement.

Aujourd'hui, 85 sociétés dans le monde mettent au point des piles à membrane échangeuse de protons d'une puissance de quelques kilowatts à quelques centaines de kilowatts. Ainsi, la Société *Ballard Generation Systems*, en collaboration avec la Société *Alstom*, prévoit de commercialiser, à partir de 2001, une pile à membrane échangeuse de protons qui produira jusqu'à 250 kilowatts. La Société *Plug Power* fait fonctionner une pile à membrane échangeuse de protons de sept kilowatts dans une maison occupée toute la semaine par deux de ses ingénieurs. La Société *H Power Corporation* vend de petites unités de 35 à 500 watts : elle propose leur utilisation dans des systèmes de secours, de télécommunications et de transports (pour l'alimentation de panneaux mobiles de signalisation, par exemple).

Les piles à combustible alcalines sont utilisées depuis longtemps dans des environnements spéciaux, telle la navette spatiale (où les astronautes utilisent l'eau produite par la réaction). Leurs rendements sont élevés, mais d'autres problèmes les ont écartées des applications domestiques. Néanmoins, quelques sociétés essaient de produire des piles alcalines à un prix compétitif par rapport à d'autres piles à combustible, sinon à d'autres filières de production d'électricité.



Courtesy of Plug Power

À quelles conditions les piles à combustible entreraient-elles vraiment sur le marché de la production d'énergie? Des subventions gouvernementales resteront nécessaires pendant encore quelques années, et ces dispositifs resteront cantonnés à quelques niches de marché, dont le nombre et la taille augmenteront petit à petit. À plus long terme, la lutte contre le réchauffement du climat planétaire, dû notamment aux émissions de dioxyde de carbone, pourrait imposer la généralisation des piles à combustible. Nous entrerions alors dans une économie de l'hydrogène, plus propre que celle des combustibles fossiles.

Alan LLOYD dirige le Bureau de la qualité de l'air de l'État de Californie.

Karl KORDESCH et Gunter SIMADER, *Fuel Cells and Their Applications*, VCH Publishers, 1996.

R.H. WILLIAMS, *Fuel Decarbonization for Fuel Cell Applications and Sequestration of the Separated Carbon Dioxide*, Princeton University Center for Energy and Environmental Studies, janvier 1996.

E.A. PARSON et D.W. KEITH, *Fossil Fuels without Carbon Dioxide Emissions*, in *Science*, vol. 282, pp. 1053-1054, 6 novembre 1998.

Fuel Cells : A Handbook, quatrième édition, US Department of Energy, 1998.

Des piles à combustible pour les portables

CHRISTOPHER DYER

Des piles à combustible miniatures pourraient remplacer les accumulateurs électriques dans les téléphones cellulaires, dans les ordinateurs portables ou dans les caméscopes.

Les appareils électroniques portables sont de plus en plus petits et perfectionnés, mais leurs performances restent limitées par leur alimentation électrique, assurée aujourd'hui exclusivement par des accumulateurs. Lourds et coûteux, ceux-ci ont une capacité limitée : il faut alors les recharger (ce qui immobilise l'appareil pendant plusieurs heures) et, parfois, les changer (que faire alors des systèmes usagés?).

Pourrait-on remplacer les accumulateurs par des piles à combustible? Elles fonctionnent sur le même principe : la transformation silencieuse et non polluante d'énergie chimique en électricité. Leur recharge est toutefois beaucoup plus rapide : il suffit de les réapprovisionner en combustible. En outre, elles tirent leur énergie de l'oxydation de l'hydrogène en eau, réaction plus puissante que celles qui se produisent dans les accumulateurs. Une pile à combustible alimentée par du méthanol fournirait de l'électricité sept fois plus longtemps qu'un accumulateur au lithium de même volume, pour un coût et un poids moindres.

Tandis que les piles à combustible peinent à concurrencer le moteur à combustion interne pour la traction automobile ou la production d'électricité domestique, la concurrence avec les accumulateurs est plus ouverte pour la fourniture des faibles puissances nécessaires aux appareils portables. Plusieurs piles à combustible miniatures ont été fabriquées récemment. Elles laissent espérer des performances bien meilleures que les

accumulateurs actuels : une centaine d'heures d'autonomie pour un ordinateur portable, ou plusieurs mois d'autonomie en veille pour un téléphone cellulaire. Cette miniaturisation est un compromis délicat entre la puissance fournie, la taille, la maniabilité et le coût.

De vieux concurrents

Quels sont les avantages des piles à combustible sur les accumulateurs électriques? Ces deux systèmes reposent sur le même principe, la transformation en électricité de l'énergie chimique contenue dans des réactifs (voir la figure de la page 36). Les réactions électrochimiques ont des rendements très élevés ; elles sont silencieuses et simples, et elles produisent peu de chaleur et de polluants.

À masse égale, une pile à combustible, avec son réservoir de carburant, contient toutefois beaucoup plus d'énergie qu'un accumulateur. L'énergie des piles à combustible vient en effet de l'oxydation de l'hydrogène en eau et, à masse identique, l'hydrogène liquide contient 200 fois plus d'énergie qu'un accumulateur au lithium. La puissance délivrée par une pile à combustible, ou par un accumulateur, dépend de la tension électrique entre les deux électrodes, qui dépend elle-même de l'énergie libérée par la réaction électrochimique. La tension délivrée par un accumulateur au lithium d'ordinateur portable ne dépasse pas trois à quatre volts. Une pile à combustible portable fournit à peine plus de un volt, mais

elle est beaucoup plus légère et moins encombrante : elle contient plus d'énergie dans le même volume. Bien entendu, l'hydrogène liquide, qui bout à -250°C , est inutilisable dans un appareil grand public, mais des molécules contenant de l'hydrogène ont aussi une grande densité énergétique : en théorie, un litre de méthanol fournirait une énergie de 5 000 wattheures, soit dix fois plus qu'un accumulateur au lithium de même volume (l'accumulateur au lithium est pourtant celui qui a la plus grande densité d'énergie) ; l'autonomie d'un ordinateur portable serait ainsi portée à plus d'une semaine.

En outre, dans une pile à combustible, on n'a besoin de stocker que le combustible : l'oxygène est disponible dans l'air ambiant. Dans les accumulateurs électriques, au contraire, les réactifs sont les électrodes elles-mêmes (par exemple, l'oxyhydroxide de nickel et le cadmium dans un accumulateur au nickel-cadmium), ce qui en augmente le coût, la taille et le poids.

De surcroît, une pile à combustible se recharge plus facilement qu'un accumulateur : il suffit de la réapprovisionner en combustible pour qu'elle continue de fonctionner, comme un moteur à essence. Les accumulateurs, au contraire, doivent rester branchés longtemps sur le réseau électrique pour retrouver leur pleine charge.

Malgré ces avantages, le coût élevé des piles à combustible les a longtemps réservées à des usages spécifiques, telle l'alimentation électrique des véhicules spatiaux habités. La

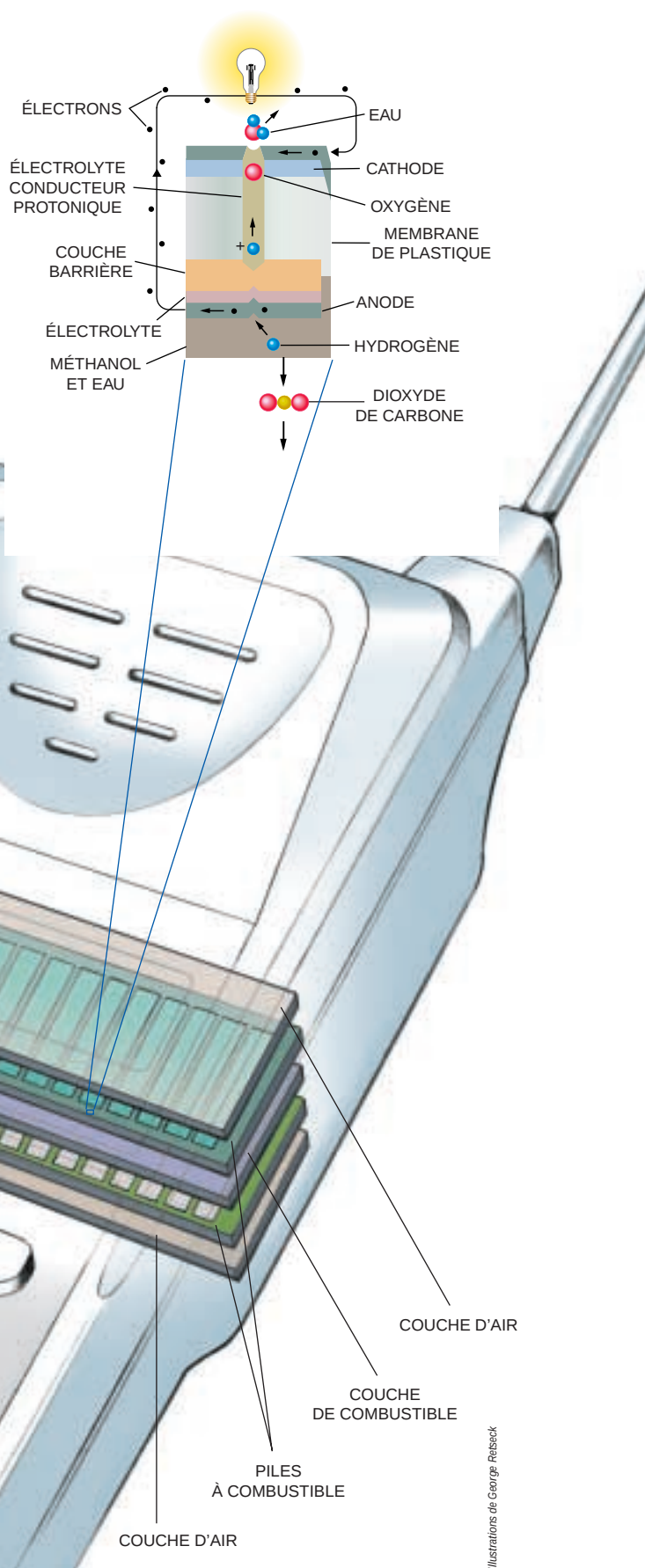
situation change aujourd'hui : le prix de revient des piles à combustible devrait baisser, notamment grâce à la diminution de la quantité de platine nécessaire pour les catalyseurs ; dans le même temps, le coût des accumulateurs à forte densité d'énergie a augmenté, car on les fabrique avec des matériaux plus coûteux. Ainsi, un accumulateur au nickel-cadmium de 20 watts, d'une masse de 0,5 kilogramme, se décharge en une heure et coûte environ 130 francs. Un accumulateur semblable au lithium fournit la même puissance pendant environ trois heures, pour le quadruple du prix. En revanche, une pile à combustible au méthanol de 20 watts, fabriquée avec des matériaux ne coûtant que 15 à 30 francs, fonctionnerait près de 30 heures : il ne reste qu'à mettre au point des procédés de fabrication en série qui n'augmentent pas trop ce prix de revient.

Des problèmes de tuyauterie

Dans une pile à combustible, seul le principe de la réaction chimique est simple. En effet, comme une seule cellule ne délivre généralement pas assez de puissance pour être utilisable, on en assemble plusieurs, ce qui complique le stockage du combustible et sa distribution, ainsi que celle de l'oxygène. En outre, pour prévenir les surchauffes éventuelles, on ajoute un système de refroidissement. Les difficultés sont particulièrement aiguës lorsque l'on tente de réduire le volume de l'ensemble des piles

pour le faire tenir dans un caméscope ou dans un téléphone portable : aujourd'hui, l'ensemble des sous-systèmes est toujours plus encombrant et plus lourd que la pile elle-même.

La miniaturisation détermine aussi le choix du combustible : nous avons vu qu'on ne peut pas transporter de l'hydrogène liquide ou gazeux dans un téléphone portable. En revanche, divers métaux absorbent l'hydrogène. Le plus connu est le palladium, mais de nombreux



1. LES PILES À COMBUSTIBLE MINIATURES pour les téléphones cellulaires occuperont le même volume que les accumulateurs actuels (à droite). La source d'énergie compacte contiendra une rangée de

cellules montées sur deux plaques minces. Chaque pile sera formée de plusieurs couches (en haut, à droite) fabriquées avec les techniques de l'industrie électronique.

Illustrations de George Rebeck

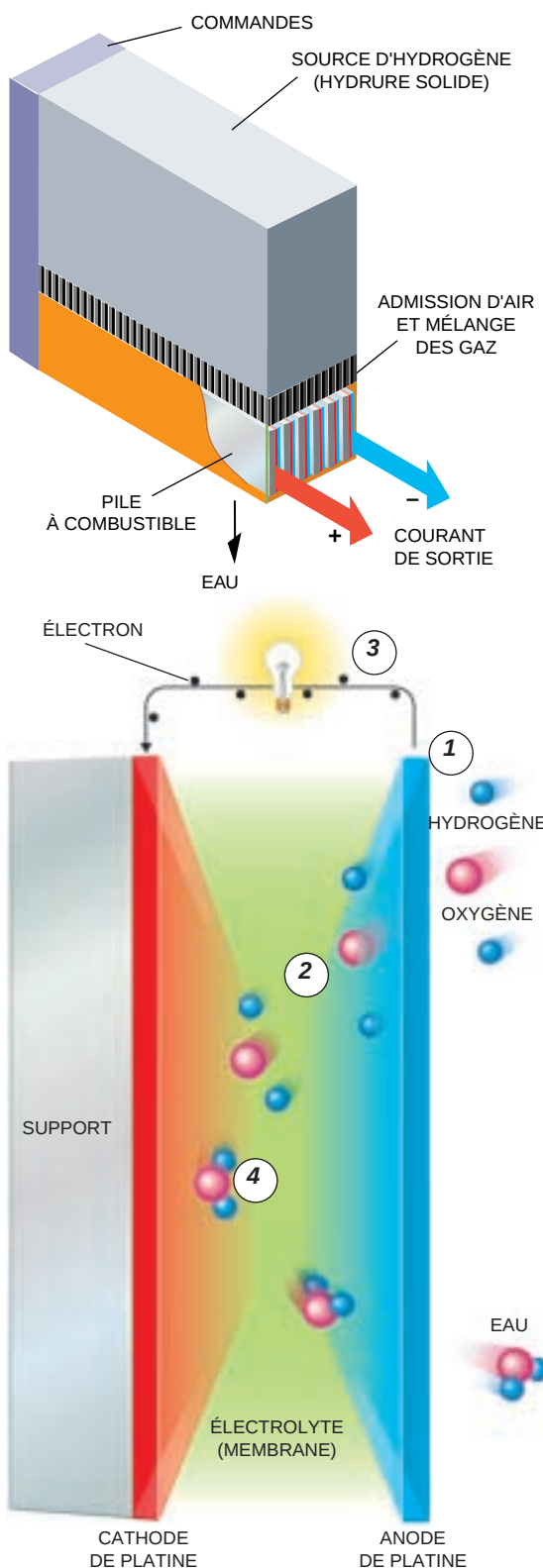
alliages bon marché, tels ceux de lanthane et de nickel, ou de fer et de titane, sont aussi utilisables : l'hydrogène est rapidement extractible à la température et à la pression ambiantes, et l'on n'a pas besoin de sous-systèmes complémentaires. Les hydrures métalliques sont aussi facilement rechargeables en hydrogène : 30 minutes suffisent à 0° C. Des électrolyseurs d'eau domestiques pourraient, dans le futur, produire l'hydrogène nécessaire à cette recharge.

D'autres hydrures, tels ceux contenant du lithium, de l'aluminium, du sodium ou du bore, sont aussi une source pratique d'hydrogène. Plus légers que les précédents, ils sont toutefois coûteux, non rechargeables et laissent un résidu corrosif. Les hydrures organiques liquides, tels la décaline et le méthylcyclohexane, sont beaucoup moins coûteux, mais l'extraction de l'hydrogène à partir de ces composés nécessite de les chauffer à plus de 200 °C en présence d'un catalyseur.

Le méthanol est aussi une bonne source d'hydrogène pour les petites piles à combustible. Cet alcool, riche en énergie, est peu coûteux (on peut le produire à partir du gaz naturel par fermentation de matières végétales à un prix équivalant à celui de l'essence) et facile à manipuler : un téléphone cellulaire pourrait fonctionner avec des ampoules de méthanol vendues dans les grandes surfaces.

Toutefois, l'extraction d'hydrogène du méthanol par une réaction chimique nommée reformage produit aussi du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone. Ce dernier, bien que produit en petites quantités, doit être éliminé : il se fixe sur le platine et bloque son action catalytique. Ainsi, bien que de petits reformeurs réalisant l'extraction et la purification de l'hydrogène aient été récemment mis au point, le reformage du méthanol accroît la complexité et le coût de la pile à combustible.

L'oxydation directe du méthanol sans reformage est possible à moins de 100 °C, avec des



2. UNE PILE À COMBUSTIBLE en couches minces est alimentée par un mélange d'hydrogène et d'oxygène. L'électrolyte est une mince couche poreuse, de moins de un micromètre d'épaisseur, qui sépare les deux électrodes. Sur l'anode, l'hydrogène perd ses électrons (1) ; les ions ainsi formés diffusent vers la cathode à travers la membrane. L'oxygène diffuse aussi à travers l'électrolyte (2), tandis que les électrons empruntent un circuit externe (3). Sur la cathode, les ions hydrogène, les électrons et l'oxygène se combinent (4), formant de l'eau.

catalyseurs spéciaux, mais la puissance de la pile est alors inférieure. En outre, les inévitables fuites de méthanol vers la cathode, qui créent des pertes, réduisent aussi la puissance et le rendement. On évite cet inconvénient en diluant le méthanol (qui est de toute façon déjà dilué pour que la réaction se produise), mais on dilue simultanément sa densité énergétique : une membrane électrolytique imperméable au méthanol serait un meilleur remède.

Des prototypes

Plusieurs entreprises et laboratoires de recherche tentent aujourd'hui de fabriquer des micropiles à combustible. La plupart de ces travaux sont gardés secrets, mais on sait quelles approches sont étudiées.

Ainsi, les Sociétés *Ballard Power Systems* et *H Power* miniaturisent des piles à combustible existantes, pour qu'elles fournissent seulement 20 à 100 watts. Les prototypes semblent avoir des performances comparables à celles des batteries au lithium.

L'Institut Fraunhofer pour les systèmes à énergie solaire, à Fribourg, en Allemagne, et la Société *Siemens* ont construit un prototype de pile à combustible pour ordinateurs portables composé de cinq plaques très minces, contenant chacune cinq cellules. Alimentée par un hydrure métallique solide, cette série de 25 cellules produit 20 watts, ce qui est légèrement mieux en volume que les batteries au lithium.

La Société *Manhattan Scientifics* étudie une micropile à combustible qui serait produite en série par des techniques analogues à celles de l'industrie micro-électronique. Un film de plastique de 25 micromètres d'épaisseur est percé de petits trous par un bombardement de particules nucléaires, puis décapé chimiquement. Ces trous sont remplis d'un polymère conducteur, puis le film est recouvert, par dépôt sous vide, d'une barrière à perméabilité sélective (qui empêche les fuites

de méthanol), de deux films métalliques constituant les électrodes, du catalyseur et du réseau conducteur qui relie les piles.

Ces piles à combustible peuvent être remplies directement de méthanol dilué. Elles ne délivrent aujourd'hui qu'une faible puissance, mais elles pourraient être assemblées en série dans un faible volume pour dépasser les performances des batteries au lithium. Elles resteront toutefois insuffisantes pour les démarrages, qui nécessiteront l'assistance d'une batterie, également indispensable lors des pics de consommation.

Le Laboratoire américain de propulsion spatiale et l'Université de Californie du Sud mettent aussi au point, ensemble, une micropile dont le combustible serait le méthanol, dont l'électrolyte serait un polymère et dont l'anode serait couverte d'un catalyseur composé d'un alliage de platine et de ruthénium. Des prototypes fournissant une puissance de 10, 40, 150 watts et plus ont fonctionné pendant plus de huit jours en continu à la température de 90 °C.

Comme ces piles ne fonctionnent pas dès qu'il y a plus de deux pour cent de méthanol dans l'eau, on fait passer l'eau produite à la cathode vers une cavité voisine, l'anode, où elle dilue le méthanol pur, augmentant ainsi le rendement du système tout en minimisant sa taille. L'ensemble du système fournit aujourd'hui 30 watts par litre, et l'objectif est de tripler ce chiffre d'ici à la fin de 1999.

La plus mince

Depuis 1990, j'étudie une pile à combustible en couches minces alimentée par un mélange d'hydrogène et d'oxygène. C'est probablement la pile la plus mince et la plus légère proposée jusqu'ici. Son fonctionnement simple devrait permettre de produire un système plus compact et moins cher que les autres. L'électrolyte, perméable aux gaz, a moins de un micromètre d'épaisseur. Cette membrane est en sandwich entre deux films minces de platine, les deux électrodes, dont l'un est exposé au mélange gazeux et l'autre en est isolé par un support (voir la figure 2).

Les molécules d'hydrogène perdent des électrons sur l'électrode de platine en contact direct avec le mélange gazeux, et se décomposent

L'énergie des piles à combustible		
	ÉNERGIE ÉLECTROCHIMIQUE STOCKÉE (en wattheures)	
	En masse (par kilogramme)	En volume (par litre)
PILES À COMBUSTIBLE		
Décane ($C_{10}H_{18}$)	2 400	2 100
Hydrogène liquide	33 000	2 500
Borohydrure de lithium ($LiBH_4$ et $4H_2O$)	2 800	2 500
Hydruure métallique solide ($LaNi_5H_6$)	370	3 300
Méthanol	6 200	4 900
Hydrogène dans des nanofibres de graphite	16 000	32 000
ACCUMULATEURS		
Plomb	30	80
Nickel-cadmium	40	130
Nickel-hydruure métallique	60	200
Ion lithium	130	300

Note : On suppose que l'oxydation de l'hydrogène et des combustibles hydrocarbonés est totale. Les valeurs sont théoriques (maximum thermodynamique), sauf pour les hydruures métalliques et pour les nanofibres de graphite. Les chiffres indiqués pour ces deux matériaux concernent l'hydrogène extractible. Pour les nanofibres de graphite, encore à l'étude, on estime la densité à deux grammes par centimètre cube. Pour les accumulateurs, les valeurs correspondent aux énergies électrochimiques réellement disponibles.

en ions hydrogène, qui diffusent très vite à travers la membrane, vers l'autre électrode. Là, ils se recombinent avec les électrons, apportés par le circuit électrique externe, et avec l'oxygène qui a aussi diffusé, produisant de l'eau. La différence de potentiel, aux bornes de la pile est égale à un volt. Elle fonctionne grâce à la proximité des deux électrodes, qui permet une diffusion rapide dans l'électrolyte.

Une seule cellule de ce type, d'une surface de 16 centimètres carrés, fournirait jusqu'à 0,85 watt. Ainsi, une série de six cellules, d'une épaisseur totale de un centimètre seulement, fournirait jusqu'à cinq watts (trois volts avec un courant de 1,7 ampère). Des piles à combustible compactes délivreraient ainsi jusqu'à 1 000 wattheures par kilogramme d'hydruure solide et jusqu'à 1 400 wattheures par litre de méthanol, nettement plus, à masse égale, que les accumulateurs au lithium.

Ces différentes piles à combustible miniatures ne sont encore que des prototypes. La production en série les mettra-t-elle à un prix inférieur à celui des accumulateurs ? Les coûts seraient réduits si l'on trouvait une source d'hydrogène plus facile à utiliser que le méthanol ou que les hydruures

métalliques. Récemment, Terry Baker et ses collègues de l'Université Northeastern ont présenté des tubes de graphite dont un seul gramme contiendrait dix litres d'hydrogène. En théorie, 0,5 litre seulement de ce matériau alimenterait un ordinateur portable de 20 watts en continu pendant plus d'un mois.

Les piles à combustible l'emporteront-elles sur les accumulateurs grâce au carbone ? Ce serait un retournement de situation amusant : on a mis au point les accumulateurs au lithium qui équipent aujourd'hui les appareils électroniques portables quand on a découvert que certaines formes du carbone peuvent contenir d'importantes quantités de lithium.

Christopher DYER est ingénieur de la Société Motorola.

John O'M. BOCKRIS et Supramaniam SRINIVASAN, *Fuel Cells : Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, 1969.

A.J. APPLEBY et F.R. FOULKES, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, 1989.

C.K. DYER, *A Novel Thin-Film Electrochemical Device for Energy Conversion*, in *Nature*, vol. 343, pp. 547-548, 8 février 1990.

Vaccins génétiques

DAVID WEINER • RONALD KENNEDY

Les biologistes mettent au point des vaccins en assemblant des séquences génétiques. Ils espèrent ainsi lutter efficacement contre le SIDA, le paludisme et d'autres maladies qui résistent aux techniques d'immunisation actuelles.

La vaccination est un progrès indubitable de la médecine : des vaccins ont éradiqué la variole, quasiment supprimé la poliomyélite et sauvé des millions de personnes du typhus, du tétanos, de la rougeole, des hépatites A et B, et d'autres infections graves. Pourtant, de nombreuses maladies mortelles ou invalidantes, notamment le paludisme, le SIDA, l'herpès et l'hépatite C, résistent à l'immunisation, car les vaccins classiques contre ces maladies sont peu efficaces ou font courir des risques inacceptables.

Après avoir été considérés comme dangereux, les vaccins contenant du matériel génétique, tel l'ADN ou l'ARN, sont activement testés. Les premiers essais montrent que ce sont des produits prometteurs.

Les vaccins à l'œuvre

Comme les vaccins classiques, les vaccins génétiques préparent le système immunitaire à neutraliser rapidement des virus, des bactéries ou des parasites dangereux, avant qu'ils ne s'installent dans l'organisme. Les vaccins classiques dupent le système immunitaire parce qu'ils contiennent une forme tuée ou atténuée d'un agent pathogène ou un fragment de cet agent. L'organisme réagit alors comme s'il était assailli par un micro-organisme vivant et actif.

Quand le système immunitaire détecte des antigènes (des protéines ou des sucres produits uniquement par l'agent pathogène), il les attaque de deux manières : la voie humorale et la voie cellulaire. La première vise les agents

pathogènes situés hors des cellules : des anticorps sécrétés par des globules blancs nommés lymphocytes B se fixent spécifiquement sur les antigènes des agents infectieux, neutralisant ou marquant ces derniers, afin que d'autres éléments du système immunitaire les détruisent. La voie cellulaire fait intervenir des lymphocytes T cytotoxiques qui éliminent les agents pathogènes qui ont colonisé les cellules de l'organisme : les lymphocytes T cytotoxiques repèrent des fragments de protéines exposés à la surface des intrus ou des cellules de l'organisme qui ont absorbé ceux-ci. Un contact suffit pour que les cellules infectées et les agents pathogènes soient détruits. Des lymphocytes T auxiliaires activent et coordonnent l'ensemble des mécanismes humoraux et cellulaires.

Par ailleurs, l'activation du système immunitaire provoque l'apparition de cellules qui mémorisent les caractéristiques de l'agent pathogène et accélèrent la réaction de l'organisme lors d'une attaque ultérieure. Les vaccins protègent en induisant, de façon similaire, la formation des cellules à mémoire : l'organisme est immunisé.

Idéalement, un vaccin doit être efficace et sans danger. Les vaccins classiques le sont-ils ? Les agents pathogènes tués (tels le vaccin contre l'hépatite A ou les vaccins injectables contre la poliomyélite) ou les antigènes isolés à partir d'agents pathogènes (le vaccin contre l'hépatite B) n'infectent pas les cellules, de sorte qu'ils sont bloqués par des réactions humorales et n'activent pas les lymphocytes T cytotoxiques. De telles

réactions sont inefficaces contre de nombreux micro-organismes qui pénètrent dans les cellules. De surcroît, la protection par des virus morts est souvent provisoire et nécessite des rappels périodiques.

En revanche, les micro-organismes vivants atténués, généralement des virus, pénètrent dans les cellules et libèrent des antigènes qui sont ensuite exposés par les cellules infectées. Ces antigènes activent ainsi les lymphocytes T cytotoxiques et, de plus, déclenchent la libération d'anticorps. Cette double activité – humorale et cellulaire – bloque l'infection par de nombreux virus et assure une immunité forte dans les cas où une réaction humorale seule serait probablement insuffisante. De même, les vaccins vivants, tels ceux de la rougeole, des oreillons, de la rubéole, de la poliomyélite par voie orale ou de la variole confèrent souvent une immunité de longue durée.

Malgré leur supériorité, ces vaccins vivants ne sont pas la panacée : certains sont insuffisamment efficaces chez quelques individus ou, au contraire, ils provoquent parfois des troubles chez des personnes dont le système immunitaire est défaillant, telles les personnes atteintes d'un cancer et traitées par chimiothérapie, les victimes du SIDA ou

