

– les *bug bounty programs* ou *vulnerability reward programs*. Ces programmes offrent des primes aux chercheurs indépendants qui signalent des vulnérabilités ou des problèmes de sécurité. Netscape Communications a créé le premier programme de prime à la découverte de bugs en 1995 afin de repérer les éventuels défauts du navigateur Netscape. Aujourd'hui, vingt ans plus tard, la recherche a montré que cette stratégie est une des mesures les plus rentables que la société et sa successeuse, Mozilla, aient prises pour renforcer la sécurité. Les communautés privées et publiques de professionnels de la sécurité partagent leurs informations sur les logiciels malveillants, les menaces et les vulnérabilités. Elles créent ainsi une sorte de système immunitaire distribué.

À mesure que le cyberspace s'étend, constructeurs automobiles, entreprises de matériel médical, fournisseurs d'installations de cinéma à domicile et autres vont devoir raisonner comme des sociétés de cybersécurité. Cela suppose d'intégrer la sécurité dans la recherche et le développement, d'investir dans la sécurité des produits et des services dès la phase de conception, et non en fin de développement ou en réponse à des injonctions gouvernementales. Là encore, la communauté des hackers peut apporter sa contribution. En 2013, par exemple, les experts américains en sécurité Joshua Corman et Nicholas Percoco ont lancé le mouvement «I Am The Cavalry», pressant les pirates de s'engager dans une recherche responsable des failles de sécurité, notamment dans les domaines critiques tels que les infrastructures publiques, les équipements médicaux ou automobiles et les technologies domestiques connectées. Une autre initiative – BuildItSecure.ly –, à l'instigation des chercheurs en sécurité Mark Stanislav et Zach Lanier, vise à créer une plateforme pour développer des applications sécurisées de l'Internet des objets.

La bonne nouvelle est que ce système immunitaire distribué est de plus en plus solide. En janvier, Google a lancé un nouveau programme qui complète son programme de prime à la découverte de bugs, offrant des subventions pour encourager les chercheurs en sécurité à vérifier les produits de la compagnie. Cette décision montre que même des entreprises ayant recruté les meilleurs talents en technologie bénéficient du regard extérieur de pirates bien intentionnés. Certains gouvernements font de même. Ainsi, le Centre national néerlandais de

Le bug Heartbleed

Le 7 avril 2014, l'annonce de la faille Heartbleed dans la bibliothèque de cryptographie OpenSSL a soufflé un vent de panique chez les administrateurs systèmes. Durant deux ans, OpenSSL a présenté une vulnérabilité, introduite lors d'une amélioration. Il s'agit d'un bug d'implémentation. Heartbeat, une extension du protocole au cœur d'OpenSSL (SSL), récupère chez le client un message qui sert juste à vérifier que la connexion est active : il envoie un message basique au terminal client, qui lui répond. En utilisation normale, le message a deux parties : une suite d'octets et deux octets indiquant sa longueur. Mais dans Heartbleed, la longueur indiquée était bien plus grande que celle de la suite. En retour, le terminal client répondait un message de même longueur contenant la suite d'octets, comme en temps normal, mais aussi les octets suivants dans la mémoire, jusqu'à la longueur indiquée : avec de la chance, les identifiants utilisés...

■ BIBLIOGRAPHIE

K. Zetter, *Countdown to Zero Day : Stuxnet and the Launch of the World's First Digital Weapon*, Crown, 2014.

J. Healey (éd.), *A Fierce Domain : Conflict in Cyberspace, 1986 to 2012*, Cyber Conflict Studies Association, 2013.

L'ère d'Internet, Dossier Pour la Science, n° 66, janvier-mars 2010.

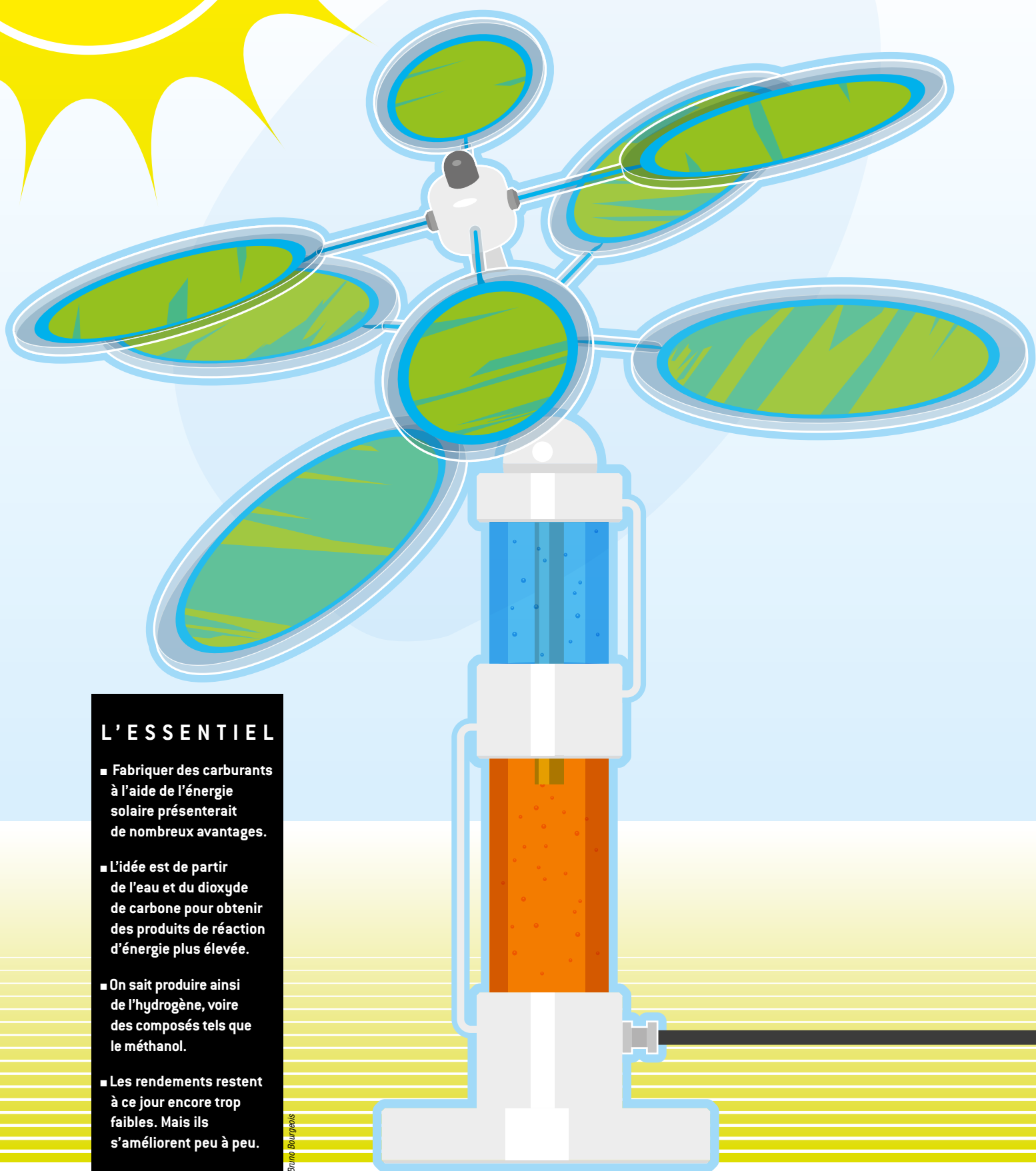
cybersécurité a établi son propre programme de divulgation responsable, qui permet aux pirates de signaler des vulnérabilités sans risque de représailles juridiques.

Aux États-Unis, la mauvaise nouvelle est que certains éléments de l'approche cybersécuritaire du gouvernement pourraient *de facto* criminaliser les pratiques et les outils classiques de la recherche de vulnérabilités, ce qui affaiblirait le système immunitaire. Beaucoup d'acteurs de la sécurité craignent que la version actuelle de la loi *Computer Fraud and Abuse* (Fraude et malveillance informatiques) et les modifications proposées donnent une définition si large du piratage que le simple fait de cliquer sur un lien vers un site web contenant des fuites ou des informations volées soit considéré comme du trafic de biens volés. Cette criminalisation du travail des chercheurs indépendants nous ferait du tort à tous et aurait peu d'effet sur les criminels mus par le profit ou l'idéologie.

Quelques règles de cyberhygiène

Les prochaines années pourraient être critiques. Le nombre de violations de données va augmenter et un ardent débat aura certainement lieu pour savoir quel pouvoir sur le monde numérique céder aux gouvernements en échange de sécurité. En fait, on ne pourra sécuriser le cyberspace sans combiner des solutions de diverses natures : techniques, légales, économiques et politiques. Et cela dépend aussi de nous, le grand public. En tant que consommateurs, nous devrions exiger que les entreprises rendent leurs produits plus sûrs. En tant que citoyens, nous devrions tenir nos gouvernements pour responsables quand ils affaiblissent volontairement la sécurité. Et en tant que points individuels de failles potentielles, nous avons la responsabilité de sécuriser nos installations.

Pour se défendre, il existe des mesures simples, telles que mettre à jour nos logiciels, utiliser des sites Web sécurisés et activer l'authentification à deux facteurs sur nos comptes de courriel et de réseaux sociaux. Mais cela suppose aussi d'être conscient que chacun de nos appareils est un nœud d'un vaste système et que les choix que nous faisons à notre petite échelle peuvent avoir des effets bien plus importants. La cybersécurité est comme la santé publique. Lavez-vous les mains, vaccinez-vous, et vous ne transmettez pas les infections. ■



L'ESSENTIEL

- Fabriquer des carburants à l'aide de l'énergie solaire présenterait de nombreux avantages.
- L'idée est de partir de l'eau et du dioxyde de carbone pour obtenir des produits de réaction d'énergie plus élevée.
- On sait produire ainsi de l'hydrogène, voire des composés tels que le méthanol.
- Les rendements restent à ce jour encore trop faibles. Mais ils s'améliorent peu à peu.

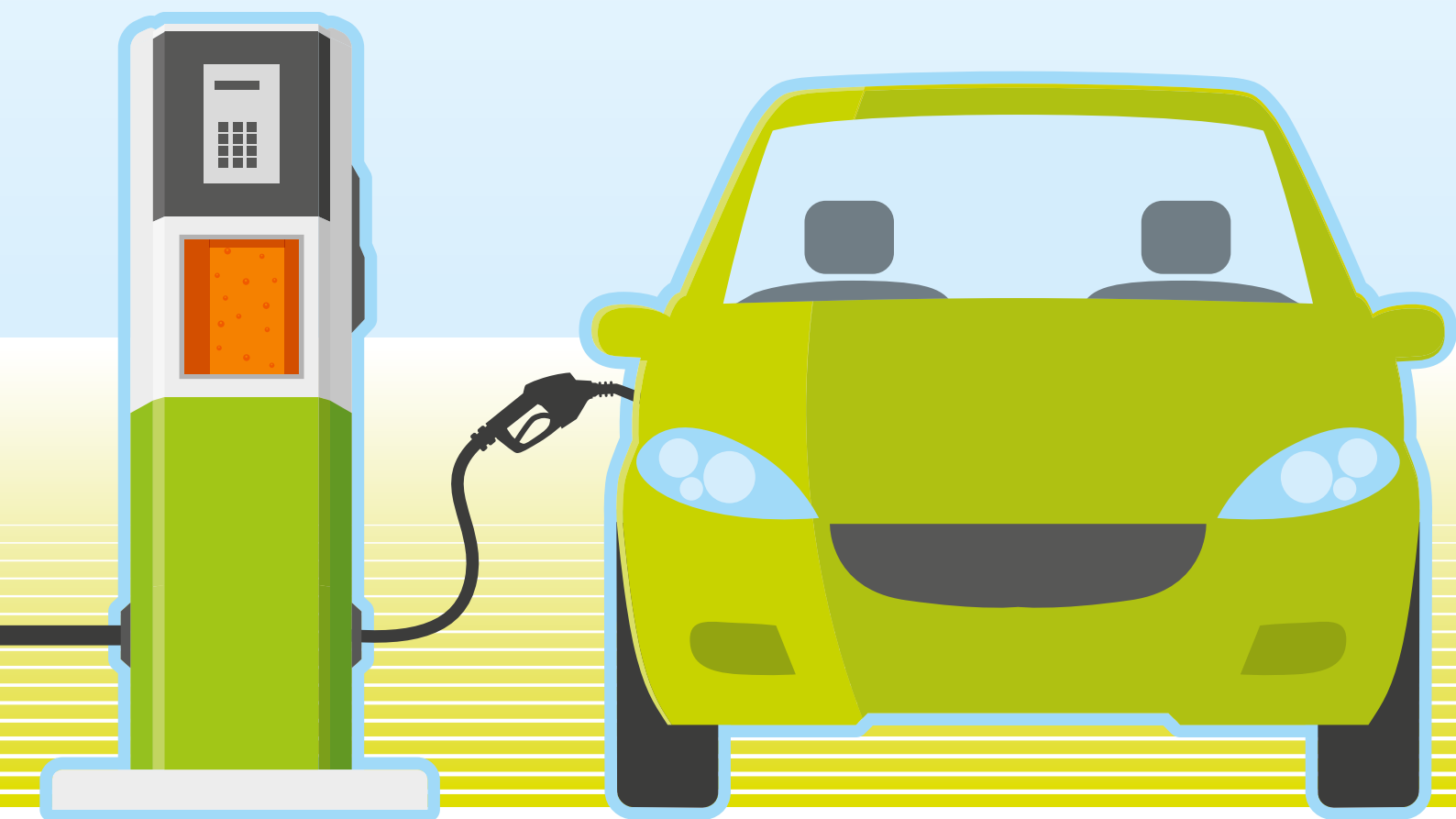
Bruno Bourgeois

DES CARBURANTS SOLAIRES

pour la transition énergétique

Antoine Fécant et Hervé Toulhoat

En recueillant le rayonnement du Soleil, il est possible de synthétiser des carburants à partir d'eau et de dioxyde de carbone. Les rendements de ces procédés de photosynthèse artificielle s'améliorent peu à peu.



■ LES AUTEURS



Antoine FÉCANT est ingénieur de recherche et chef de projet à la Direction catalyse et séparation d'IFPEN (IFP Énergies nouvelles), à Solaize.

Hervé TOULHOAT est directeur adjoint de la Direction scientifique d'IFPEN, à Rueil-Malmaison.

En ces temps où les questions de transition énergétique, de réchauffement climatique et de préservation de l'environnement sont parmi les grandes préoccupations internationales, l'utilisation de l'énergie solaire apparaît à l'évidence comme une voie à développer. L'exploitation directe par l'homme de cette énergie revêt aujourd'hui deux principales formes : d'une part, les procédés photovoltaïques, où le rayonnement solaire est capté et transformé en électricité ; d'autre part, les procédés photothermiques, où ce rayonnement est transformé en chaleur, à l'exemple des chauffe-eau solaires domestiques, très répandus dans certains pays.

Une troisième forme d'exploitation directe de l'énergie solaire est prometteuse et fait l'objet de recherches actives : la transformation de cette énergie en énergie chimique, les photons du Soleil servant à déclencher des réactions chimiques qui produisent des carburants. Les végétaux en appliquent le principe depuis leurs débuts sur Terre, au moyen de la photosynthèse. Aussi qualifie-t-on parfois de photosynthèse artificielle la synthèse de carburants par des procédés photochimiques mis au point par l'homme.

Quel est l'intérêt de fabriquer de tels « carburants solaires » ? Quelques chiffres seront utiles pour le comprendre. Le flux d'énergie qui nous parvient de notre étoile est gigantesque. L'énergie solaire absorbée

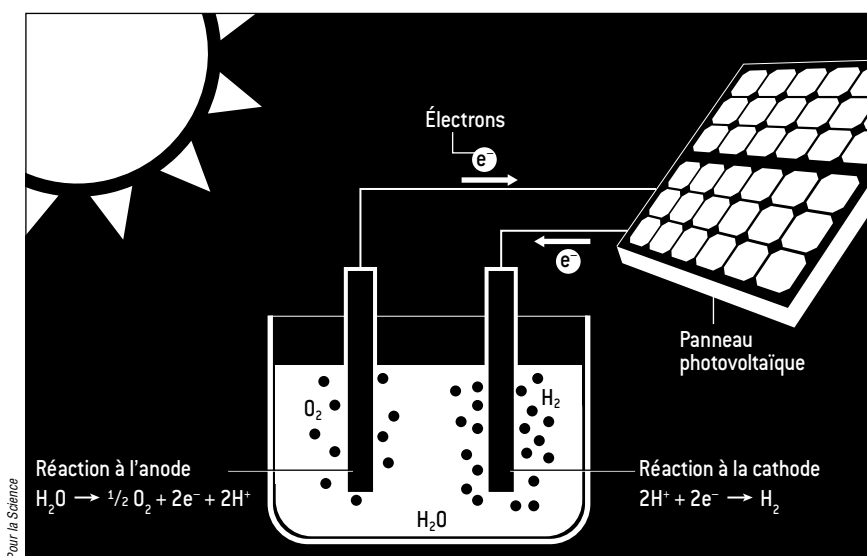
par la Terre est de l'ordre du milliard de térawattheures (1 TWh = 10^9 kilowattheures, ou kWh) par an. Ce chiffre est très supérieur à la consommation d'énergie de l'humanité, estimée à environ 150 000 TWh par an, dont près de 21 000 TWh sous forme d'électricité.

L'énergie solaire est certes abondante et renouvelable aux échelles de temps qui nous sont pertinentes, mais elle est dispersée : en moyenne, chaque mètre carré de la surface terrestre reçoit une puissance de 170 watts. Elle est en outre intermittente en raison des saisons, de l'alternance jour-nuit et des aléas météorologiques, et elle est inégalement répartie en latitude.

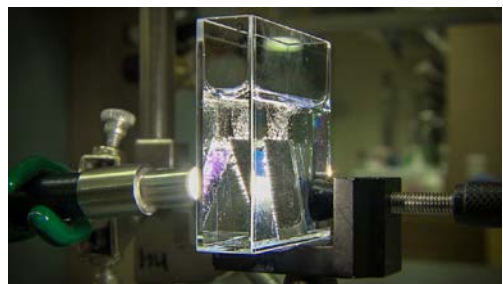
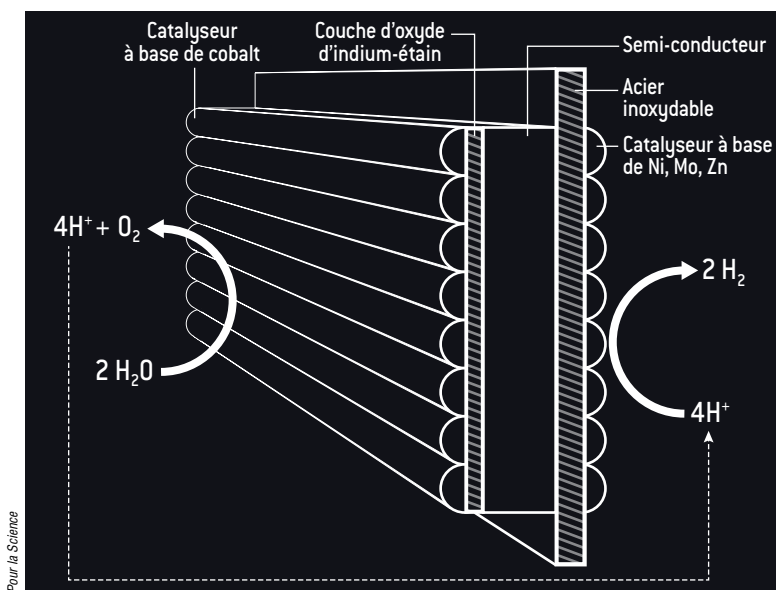
Une bonne forme de stockage de l'énergie

Pour pallier l'intermittence de l'énergie solaire, il faudrait stocker massivement l'énergie en laquelle on la transforme. Il s'agit là d'un défi qui se pose aussi pour l'énergie éolienne et qui mobilise beaucoup d'efforts de recherche et développement. Or les carburants constituent une forme de stockage chimique de l'énergie dont les avantages sont multiples. D'une part, ils sont facilement convertibles en énergie électrique, soit directement en alimentant des piles à combustible, soit indirectement en faisant tourner des turbines ou des moteurs à combustion interne. D'autre part, les carburants ont une très bonne densité de stockage (beaucoup d'énergie dans un petit volume et une faible masse), disposent d'un réseau de distribution bien développé et, pour ces deux raisons, conviennent aux utilisations mobiles – transports terrestre, aérien et maritime, informatique nomade, etc.

Comment fabriquer des carburants à partir du rayonnement solaire ? Nous nous limiterons ici aux stratégies non biologiques (quoique plus ou moins biomimétiques), à distinguer par exemple de la production de « biocarburants » à partir d'algues ou d'autres végétaux. Ces voies de photosynthèse artificielle mettent en œuvre l'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2), réactifs ayant de bas niveaux d'énergie, pour aboutir, en moissonnant l'énergie des photons solaires, à des produits de niveau d'énergie moyen plus élevé. Les produits de ces réactions photochimiques sont un carburant (ou plus précisément un combustible), à savoir de l'hydrogène (H_2) ou des composés organiques de formule $C_xH_yO_z$, et un comburant, le dioxygène (O_2).



UN PANNEAU PHOTOVOLTAÏQUE permet de produire de l'hydrogène (H_2) par électrolyse de l'eau : le panneau convertit le rayonnement solaire en électricité, laquelle assure, via deux électrodes plongées dans l'eau, la dissociation de l'eau en oxygène (O_2) et en hydrogène.

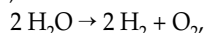


LA « FEUILLE ARTIFICIELLE » réalisée en 2011 par l'équipe de Daniel Nocera au MIT met en œuvre une couche semi-conductrice recouverte de part et d'autre de catalyseurs appropriés et immergée dans l'eau. Du côté éclairé [catalyseur à base de cobalt], l'eau se dissocie et produit des bulles d'oxygène [O₂]. De l'autre côté de la « feuille », des ions H⁺ se recombinent avec des électrons pour donner de l'hydrogène (H₂), dégagé sous forme de bulles. Ci-dessus, une photographie d'une « feuille » dégageant des bulles d'oxygène et d'hydrogène dans un récipient transparent.

Plus spécifiquement, nous examinons deux voies : d'une part la production d'hydrogène par dissociation de l'eau, d'autre part la réduction du CO₂ en combustibles oxygénés simples (l'acide formique HCOOH ou le méthanol CH₃OH), ou en hydrocarbures tels que le méthane (CH₄) et les alcanes légers (C_nH_{2n+1}).

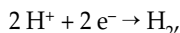
Dissocier les molécules d'eau

Commençons par la production d'hydrogène. Le dihydrogène, H₂, est le plus simple des carburants solaires qu'il soit possible d'obtenir à partir d'une matière première abondante, l'eau. La réaction de dissociation de l'eau,



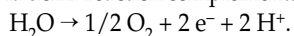
nécessite un apport d'énergie. Pour ce faire, l'électrolyse est le procédé le plus connu.

À la cathode de la cellule d'électrolyse, qui est l'électrode reliée au pôle négatif du générateur électrique (un panneau photovoltaïque si l'on exploite l'énergie solaire), se déroule la « demi-réaction » :



où e⁻ représente un électron.

À l'anode (reliée au pôle positif), se déroule la demi-réaction complémentaire :



Les produits gazeux H₂ et O₂ se dégagent séparément aux deux électrodes sous la forme de bulles, que l'on peut capter et stocker.

Le rendement énergétique d'une cellule d'électrolyse réelle (rapport entre l'énergie

chimique récupérée et l'énergie électrique fournie) ne dépasse pas 70 %, en raison des surtensions qu'il est nécessaire d'appliquer pour franchir les barrières d'activation cinétique des réactions élémentaires.

En effet, le passage des réactifs aux produits se déroule selon un processus qui, sur le plan énergétique, passe par un état intermédiaire dont l'énergie est supérieure à celles de l'état initial et de l'état final.

Pour abaisser ces barrières et ainsi diminuer l'énergie à fournir, on joue sur les conditions opératoires (composition de l'électrolyte, température, pression) et sur la présence de catalyseurs à la surface des électrodes. Les catalyseurs

les plus efficaces connus sont le platine pour la cathode et l'iridium (ou plutôt le dioxyde d'iridium, IrO₂) pour l'anode. Ces deux métaux ont l'inconvénient d'être rares et coûteux. Une production massive d'hydrogène par électrolyse de l'eau avec ces catalyseurs n'est donc pas réaliste. C'est pourquoi de nombreux efforts dans le monde sont consacrés à la recherche de catalyseurs presque aussi efficaces, mais fondés sur des éléments plus abondants (fer, cuivre, nickel, cobalt, manganèse...).

Dans le dispositif d'électrolyse que nous venons de décrire, l'énergie utilisée par la cellule est électrique. Mais il existe d'autres procédés, dits photochimiques, qui utilisent directement les photons, au moyen de photoélectrodes ou de photocatalyseurs en suspension.

Ainsi, dans une cellule de photoélectrolyse, la lumière, solaire par exemple, éclaire directement l'anode baignant dans l'électrolyte. Cette anode est plus précisément une photoanode, constituée d'un matériau semi-conducteur tel que le dioxyde de titane.

Dans un semi-conducteur, les niveaux d'énergie autorisés pour les électrons sont groupés en bandes. La dernière bande

L'hydrogène gazeux, le plus simple des carburants solaires, peut être obtenu par électrolyse de l'eau

saturée d'électrons, c'est-à-dire dont tous les niveaux sont occupés, est la « bande de valence » ; ses électrons ne sont pas mobiles. Mais s'il absorbe un photon d'énergie suffisante, un électron de la bande de valence peut passer dans la bande d'énergie au-dessus, la « bande de conduction », où il devient mobile. L'éclairement de la photoanode crée donc une différence d'énergie potentielle entre elle et la cathode métallique, qui permet de faire circuler les électrons dans le circuit extérieur relié à ces électrodes et ainsi d'activer les réactions d'électrolyse.

En principe, l'atout de la photoélectrolyse est la conversion directe de l'énergie lumineuse en énergie chimique, alors que pour l'électrolyse, il faut ajouter une cellule photovoltaïque (un panneau solaire). Mais

les grands progrès réalisés ces dernières années dans le domaine photovoltaïque, avec des rendements énergétiques dépassant désormais les 20 %, tendent à donner l'avantage à cette dernière solution.

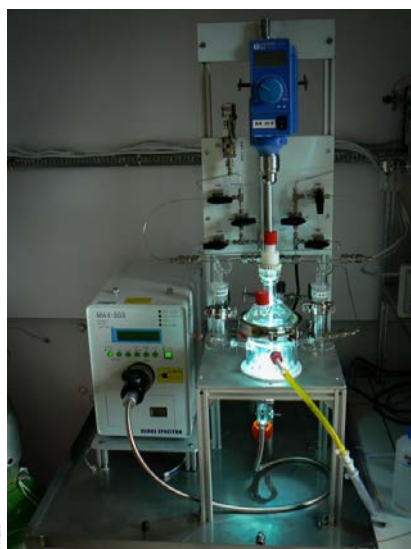
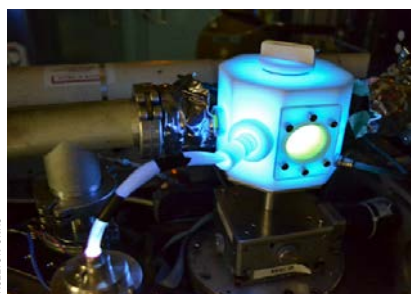
Des feuilles artificielles

Néanmoins, des preuves spectaculaires du concept de photoélectrolyse ont été présentées récemment. Un exemple est la « feuille artificielle » conçue en 2011 par l'équipe de Daniel Nocera, au MIT (Massachusetts Institute of Technology). Ce dispositif combine une couche jouant le rôle de photoanode et une autre faisant office de cathode, associées à des catalyseurs à base de nickel, zinc et molybdène, les deux couches étant séparées par une couche semi-conductrice (voir la figure page 59). Éclairée par de la lumière solaire et immergée dans de l'eau non purifiée, cette feuille artificielle produit d'un côté de l'hydrogène (H_2) et de l'autre de l'oxygène (O_2), avec un rendement énergétique de l'ordre de 5 %.

Pour un système combinant un panneau photovoltaïque et l'électrolyseur, le rendement global ne dépasserait pas 12 %. De plus, on estime que le coût associé de production de l'hydrogène avoisinerait alors 7 dollars par kilogramme, tandis qu'un kilogramme d'hydrogène obtenu par « feuille artificielle » reviendrait à 6,50 dollars par kilogramme. Les deux solutions évoquées ici sont donc au coude-à-coude. Mais ce coût est encore trop important, sachant qu'à partir de combustibles fossiles, la production d'hydrogène ne revient qu'à 1 ou 2 dollars par kilogramme.

Une fois produit, l'hydrogène doit être comprimé pour être stocké sous forme gazeuse, voire liquide, ou encore sous forme d'hydrures solides, technologie d'ores et déjà industrialisée en France par la société McPhy Energy. Bien entendu, l'énergie de compression à fournir réduit (de 20 à 40 %) le rendement énergétique global.

Le carburant qu'est l'hydrogène peut ensuite restituer son énergie par combustion, c'est-à-dire la réaction inverse de la dissociation de l'eau. L'eau produite est certes un gaz à effet de serre, mais elle est condensable et déjà à saturation dans l'atmosphère (il pleut souvent...), de sorte qu'une production d'eau par combustion n'aura pas d'effet sensible sur le bilan radiatif de l'atmosphère et, par conséquent, sur



CE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL est utilisé à l'IFPEN pour la production photo-assistée d'hydrogène (H_2) ou la conversion de CO_2 . Le cliché du haut montre une cellule permettant de caractériser, par absorption de rayons X émis par un synchrotron, des photocatalyseurs de dissociation de l'eau.

le climat. La combustion peut s'effectuer dans un moteur à combustion interne, analogue à ceux qui équipent la plupart des véhicules terrestres aujourd'hui, avec un rendement énergétique de 40 % au mieux, ou dans une turbine à gaz, dont le rendement peut atteindre 35 %, ou encore dans une pile à combustible, dont le rendement va jusqu'à 80 %.

Dans une pile à combustible, l'énergie chimique est restituée sous forme de force électromotrice, le dispositif étant en quelque sorte l'inverse d'une cellule d'électrolyse. Et pour être efficaces, les réactions se déroulant aux électrodes (oxydation d'hydrogène gazeux en protons H^+ à l'anode et réduction de l'oxygène en eau à la cathode) nécessitent, comme pour l'électrolyse, des catalyseurs.

Produire des carburants à partir de CO_2

Pour être déployé à grande échelle, un carburant doit aussi se prêter facilement au transport, notamment en termes d'encombrement. De ce point de vue, les carburants liquides dans les conditions ordinaires de température et pression sont les plus adaptés. En effet, la densité d'énergie d'un carburant de type essence ou diesel se situe entre 1000 et 8000 kilowattheures par mètre cube (kWh/m^3), alors que dans les conditions usuelles, le dihydrogène H_2 produit seulement $3 kWh/m^3$ (bien qu'il soit le carburant le plus énergétique en masse). Même liquide ou comprimé à 700 bars, le dihydrogène a une densité énergétique ne dépassant pas $2800 kWh/m^3$, comme les composés hydrogénocarbonés ($C_xH_yO_z$) liquides les moins énergétiques (acide formique: $1200 kWh/m^3$; méthanol: $4500 kWh/m^3$), avec les problématiques de stockage et de sécurité en plus...

Les carburants classiques, issus des hydrocarbures fossiles, ont ainsi un avantage intrinsèque important en termes d'efficacité et donc de compétitivité. La véritable révolution pourrait alors résider dans des moyens nouveaux d'obtenir ces carburants. Et pour répondre aux attentes environnementales, il est indispensable que cela s'insère parfaitement dans un cycle fermé du carbone, c'est-à-dire en recyclant le CO_2 émis lors de toute combustion de produits carbonés.

Or la valorisation énergétique du CO_2 en carburant requiert un apport en énergie primaire. Cette énergie peut être chimique,

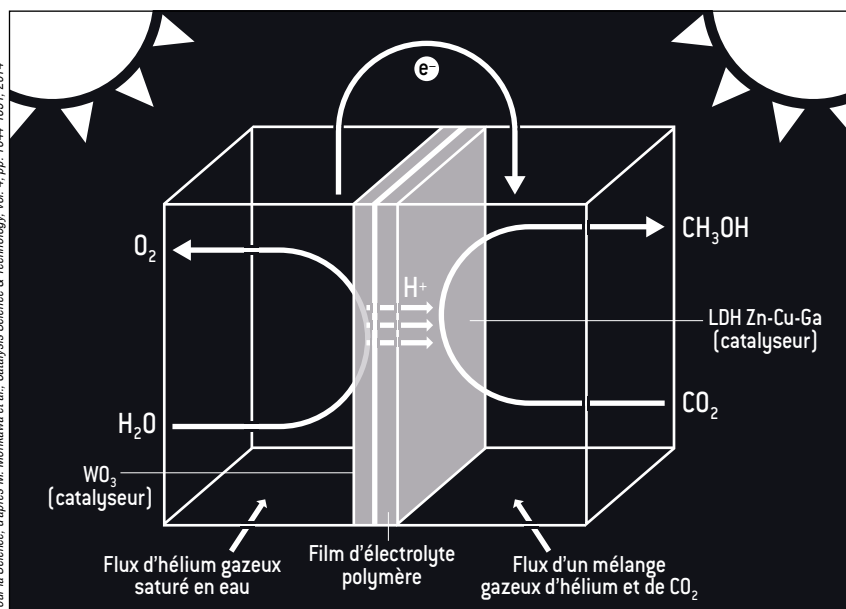
électrique ou photonique (conversion photochimique – ou plutôt photocatalysée – par irradiation solaire directe). Quelle que soit la source primaire d'énergie utilisée pour convertir le CO_2 en carburant, il y aura des pertes, qui accompagnent toute transformation par des procédés industriels. Par conséquent, la valorisation énergétique du CO_2 en carburant ne prend sens que si l'on utilise une source d'énergie abondante, décarbonée et bon marché. L'énergie solaire apparaît comme la seule qui répond parfaitement à ce bref et non exhaustif cahier des charges.

Toute combustion de composés hydrocarbonés en présence de dioxygène produit du CO_2 , de la vapeur d'eau et de l'énergie thermique. La réaction inverse, du CO_2 aux composés hydrocarbonés, est possible si l'on fournit au système assez d'énergie. C'est précisément le processus de photosynthèse naturelle qui s'opère dans les cellules chlorophylliennes des végétaux, où le CO_2 et l'eau sont transformés, grâce à l'absorption de photons du Soleil, en composés hydrogénéocarbonés et en dioxygène. Dès lors, on pourrait se dire qu'il suffit d'exploiter la biomasse pour produire des biocarburants, puisque la nature a déjà fait le travail ! Mais deux raisons principales s'y opposent.

La photosynthèse naturelle est peu efficace

D'une part, peu de moteurs acceptent des bûches ou des brindilles directement en tant que carburant, et plusieurs étapes de transformation sont nécessaires pour obtenir un produit énergétique utilisable. De surcroît, les scientifiques s'interrogent beaucoup aujourd'hui sur la possibilité d'avoir un bilan énergétique positif, entre le rendement énergétique des combustibles issus de la biomasse et l'apport d'énergie nécessaire pour planter, fertiliser, cultiver, récolter, transporter, transformer et faire fermenter la biomasse.

D'autre part, si la nature fait bien les choses, elle prend son temps : le rendement énergétique de la photosynthèse naturelle ne dépasse guère 0,25 à 1 % en moyenne annuelle ! Un procédé de photosynthèse artificielle pour la production de carburants carbonés à des échelles de temps et de volume correspondant aux besoins énergétiques doit donc nécessairement être beaucoup plus efficace que le système naturel.

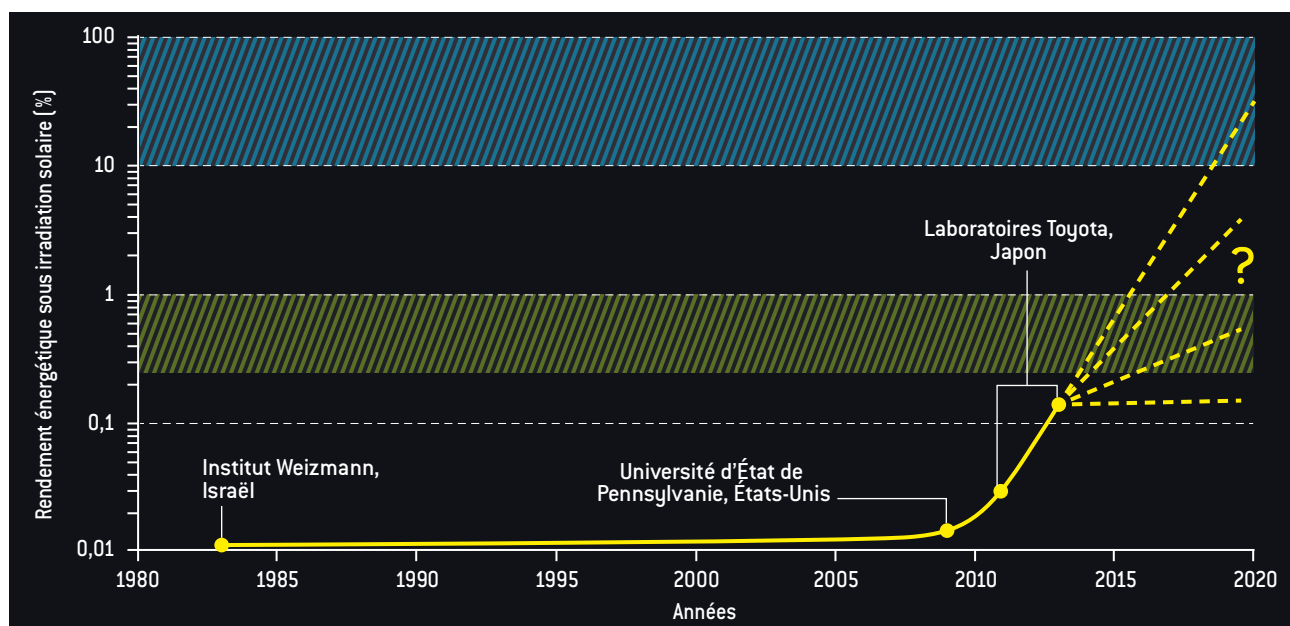


L'ÉQUIPE DE YASUO IZUMI, AU JAPON, a présenté en 2014 un dispositif démontrant la possibilité de synthétiser, à partir de CO_2 et du rayonnement solaire, du méthanol. Un film d'électrolyte polymère est flanqué de part et d'autre de photocatalyseurs. L'irradiation a pour effet de produire d'un côté de l'oxygène et de l'autre du méthanol [CH_3OH].

Un système de conversion photo-assistée directe de CO_2 en carburant pourra ressembler au système de photoélectrolyse mis en œuvre dans les laboratoires pour produire de l'hydrogène par dissociation de l'eau, mis à part la nature des semi-conducteurs et catalyseurs employés. Cette conversion du CO_2 nécessite des atomes d'hydrogène, apportés par l'eau. Dès lors, deux réactions principales entrent en compétition à la photocathode : par exemple la réaction désirée de réduction du CO_2 en méthanol ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2$) ou en méthane ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$) et la réaction non désirée et énergétiquement moins intéressante de dissociation de l'eau ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$).

Les scientifiques cherchent des moyens d'éviter autant que possible la seconde réaction, qui fait perdre de l'efficacité. Divers travaux récents ont conduit à des résultats prometteurs, notamment ceux de l'équipe de Yasuo Izumi, de l'université de Chiba au Japon. Ces chercheurs ont tourné la difficulté avec un dispositif réalisant la photo-oxydation de l'eau en protons ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$) et utilisant les protons H^+ ainsi produits pour transformer le CO_2 en méthanol ($\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$), avec une cellule à électrolyse et des catalyseurs

Produire des
**carburants
à partir d'eau
et de CO_2**
est possible si l'on
fournit au système
assez d'énergie



Pour la Science, d'après A. Fécant et H. Toulhoat

LA CONVERSION DU DIOXYDE DE CARBONE EN CARBURANTS SOLAIRES a connu des progrès importants au cours des cinq dernières années. Mais l'efficacité des systèmes photocatalytiques atteint à peine celle de la photosynthèse végétale (*zone verte sur le graphique*), alors qu'il faudrait des rendements énergétiques au moins 10 fois supérieurs pour que les carburants solaires deviennent une réalité industrielle (*zone bleue*).

appropriés (voir la figure page 61). La productivité est de l'ordre de 0,04 micromole (environ 0,9 millimètre cube dans les conditions ordinaires) de méthanol par heure et par gramme de catalyseur, ce qui est mesurable mais encore extrêmement faible. Toutefois, de nombreuses voies d'optimisation de ce concept de pile à combustible inversée restent à explorer.

Carburants carbonés : encore un long chemin

Le développement de procédés de photosynthèse artificielle pour produire des carburants carbonés est ainsi complexe. Encore trop peu de travaux, en comparaison de ceux portant sur la photodissociation de l'eau pour produire de l'hydrogène, lui ont été consacrés. Aussi ce développement n'en est-il qu'à ses premiers balbutiements. À titre d'illustration, quand la feuille artificielle de Daniel Nocera produit de l'hydrogène à partir d'eau et d'irradiation solaire avec un rendement énergétique de 5 % environ, les meilleurs systèmes de laboratoire convertissent le CO_2 avec des performances qui s'approcheraient d'un système naturel, soit un rendement environ 5 à 20 fois inférieur (voir la figure ci-dessus).

En 1983, Martin Halmann et deux collègues, à l'institut Weizmann en Israël, ont mis en œuvre un semi-conducteur

BIBLIOGRAPHIE

N. Kaeffer *et al.*, **Les carburants solaires - Photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques**, *L'Actualité chimique*, n° 397-398, pp. 63-68, juin-juillet 2015.

J.-F. Cornet *et al.*, **Ingénierie de la photosynthèse artificielle**, *L'Actualité chimique*, n° 397-398, pp. 69-74, juin-juillet 2015.

J. Marshall, **Springtime for the artificial leaf**, *Nature*, vol. 510, pp. 22-24, 2014.

M. Morikawa *et al.*, **Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol [...]**, *Catalysis Science & Technology*, vol. 4, pp. 1644-1651, 2014.

H. Toulhoat et L. Forti, **La valorisation chimique du CO_2 : les conditions du sens**, *L'Actualité chimique*, vol. 371-372, pp. 35-39, février-mars 2013.

A. Regalado, **De l'énergie issue de feuilles artificielles**, *Pour la Science*, n° 405, pp. 36-39, juillet 2011.

(SrTiO_3) permettant d'obtenir un rendement énergétique d'environ 0,01 %. Depuis, la première avancée notable a été la mise au point en 2009, par Oomman Varghese et ses collègues à l'université d'État de Pennsylvanie, d'un photocatalyseur à base de nanotubes de dioxyde de titane (TiO_2) dopés à l'azote, sur lesquels sont déposées des nanoparticules d'or et de platine ; cette équipe a obtenu ainsi des rendements énergétiques de conversion du CO_2 d'environ 0,015 %.

Ces dernières années, des équipes des laboratoires de recherche de Toyota, au Japon, ont mis au point un solide à base de phosphore d'indium (InP) sur lequel est greffé un complexe métallique de ruthénium. Ce phosphore modifié (qui assure la réduction du CO_2) associé à du TiO_2 ou du SrTiO_3 (qui assure l'oxydation de l'eau) a permis d'atteindre des rendements énergétiques proches de 0,14 %. Ces travaux prometteurs semblent par ailleurs indiquer que la séparation des sites d'oxydation et de réduction revêt une importance capitale pour améliorer encore l'efficacité des systèmes.

Le bilan énergétique devra bien entendu prendre en compte l'énergie dépensée pour la capture, le conditionnement et le transport du CO_2 , énergie à laquelle est associée une émission de CO_2 dans l'atmosphère. Un procédé de valorisation de CO_2 capturé n'a

donc de sens au regard de la lutte contre le réchauffement climatique que s'il ne conduit pas à plus d'émission qu'il n'en soustrait. Il faut également considérer l'aspect économique d'une fourniture en CO_2 suffisamment pur pour être utilisé; on estime aujourd'hui que le coût de la récupération du CO_2 dans les fumées de combustion et sa purification est d'environ 50 à 100 dollars par tonne, ce qui correspondrait à entre 5 et 10 % du prix d'un carburant solaire si son prix de vente devait être comparable à celui (hors taxes) d'un carburant liquide classique.

Pour satisfaire à ces contraintes, certaines équipes proposent une solution passant par la valorisation photo-assistée du dioxyde de carbone en deux étapes: une première consisterait à produire de l'hydrogène issu de la photodissociation de l'eau, et dans une deuxième étape cet hydrogène servirait à convertir le CO_2 par un procédé chimique catalytique plus classique et bien maîtrisé, par exemple la réaction de Sabatier ($\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$) qui est catalysée par des métaux tels que le fer, le cobalt ou le ruthénium.

On peut aussi envisager une réduction partielle du CO_2 en CO , via la réaction bien connue $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, puis la synthèse d'hydrocarbures selon le procédé Fischer-Tropsch, qui est déjà industrialisé ($n \text{CO} + (2n+1) \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{H}_2\text{O}$).

Atteindre un rendement supérieur à 10 %

Cependant, à ces cascades de réactions sont associées bien évidemment des cascades de rendements, et chaque étape supplémentaire représente au mieux un peu de dissipation, au pire une consommation supplémentaire en matière première ou en énergie primaire. Il y a donc un optimum délicat à trouver.

Selon une étude publiée en 2013 par Ellen Stechel et James Miller, des laboratoires Sandia aux États-Unis, la synthèse de carburants solaires via l'utilisation de CO_2 reste un défi, mais est néanmoins tout à fait plausible sur le plan économique à condition que le rendement énergétique global soit supérieur à 10 %. Ce seuil est donc un objectif concret pour les chercheurs.

Le concept de carburant solaire représente un défi, mais il n'est pas farfelu. Pour s'en convaincre, la mise en place sur l'ensemble des terres en jachère en France métropolitaine (500 000 hectares selon l'Insee, soit environ la superficie d'un département) de systèmes convertissant l'énergie solaire en énergie chimique avec un rendement de 10 % permettrait d'assurer la moitié des besoins énergétiques français (de l'ordre de 1 600 TWh). Si une telle conversion de l'usage des sols en France paraît très improbable, ce n'est pas le cas pour des pays comprenant de vastes zones désertiques très insolées, au Maghreb et au Moyen-Orient par exemple.

Reste que plusieurs années de recherche et développement seront nécessaires avant que les carburants solaires trouvent une place dans la transition énergétique qui s'impose à nos sociétés. Pour ce faire, il faudra mobiliser de nombreuses ressources humaines et matérielles, dans le cadre de collaborations internationales étroites – où les clivages idéologiques actuels seraient dépassés... ■

Dans l'inter france **êt de la science**

mathieu vidard | **la tête au carré**
14:05-15:00

inter france **venez**
franceinter.fr

Faut-il vendre la peau de l'ours polaire ?

Rémy Marion et Farid Benhammou

L'ours blanc, un cousin de l'ours brun adapté à la banquise, est menacé par la réduction et la pollution de son habitat. On peine cependant à quantifier l'impact réel de ces menaces sur ses populations.

Sur une plage de Kaktovik, au nord de l'Alaska, des ours polaires, des animaux pourtant solitaires, cohabitent. Pourquoi ? À cause de la présence d'une carcasse de baleine pêchée par des Inuits, peuple autochtone de cette partie de l'Arctique. Le plus surprenant est moins le recours de plus en plus fréquent à cette ressource alimentaire opportune que le concurrent qui se présentera une nuit pour profiter du festin : un grizzli, c'est-à-dire un ours brun nord-américain. Avec le changement climatique, le seigneur de l'Arctique serait-il en train de se faire supplanter par son cousin brun remontant vers le nord, tandis que son milieu, petit à petit, s'amenuise ?

L'ours polaire est devenu le symbole de la lutte contre le réchauffement climatique. La société occidentale s'est appropriée cet icône au point de la faire figurer non seulement dans toutes les campagnes de sensibilisation, mais aussi dans la communication mercantile de nombreuses sociétés commerciales ou de certaines ONG. L'ours polaire devient notre double, notre reflet sauvage, habitant d'une nature qui nous

L'ESSENTIEL

- L'ours polaire est devenu un symbole de la lutte contre le réchauffement climatique.
- Ce cousin proche de l'ours brun s'est adapté à la vie sur la banquise. La réduction et la pollution de ce milieu le menacent.
- Pour autant, on observe des comportements adaptatifs peu documentés jusque-là.
- La connaissance de cette espèce et de ses réactions aux changements du milieu étant insuffisante, les menaces sont mal évaluées.

échappe culturellement et géographiquement. Ce grand prédateur est menacé. Sa démarche désinvolte de seigneur régnant sur les plus hautes latitudes ne doit pas nous faire oublier sa fragilité face au démantèlement de son lieu de vie, l'Arctique. Pour comprendre cette espèce, ce mythe vivant, il faut se pencher sur son évolution, son habitat, son aire de répartition, ainsi que sur les menaces réelles ou supposées auxquelles il doit faire face. C'est ce que nous allons faire afin d'entrevoir ses possibilités d'adaptation au changement climatique.

La mesure de Nanouk

Si les recherches de laboratoire et les publications scientifiques ouvrent de larges horizons de compréhension, c'est en passant des mois sur le terrain en tous lieux et toutes saisons que l'on peut prendre la mesure de Nanouk, comme le nomment les Inuits – lesquels ont des relations spirituelles mais aussi matérielles fortes avec l'animal, car, pour eux, c'est un autre de l'homme.

Lorsqu'on passe des années à observer les ours polaires, le moment le plus