

LES AUTEURS



Vincent ARTERO est chercheur au Laboratoire de chimie et biologie des métaux (CEA/CNRS/Université Joseph Fourier Grenoble 1) du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), à Grenoble.

Nicolas GUILLET est ingénieur-chercheur au Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux (LITEN) du CEA, à Grenoble.

Daniel FRUCHART est directeur de recherche émérite à l'Institut Néel du CNRS, à Grenoble. Il est directeur scientifique de la Société McPhy-Energy.

Marc FONTECAVE est professeur au Collège de France, titulaire de la chaire de Chimie des processus biologiques.

d'un cheveu) imperméable aux gaz et isolante vis-à-vis des électrons, mais qui conduit les protons, de l'électrode où ils sont produits (anode) vers celle où ils sont consommés (cathode). Fonctionnant entre la température ambiante et 80 °C, avec une alimentation en eau pure et sur une large plage de courant (jusqu'à quatre ampères par centimètre carré), ces dispositifs allient compacité et forte réactivité aux brusques variations de courant.

Ces trois types de procédés – alcalin, à membrane échangeuse de protons et à haute température – existent aussi pour les piles à combustible qui convertissent l'énergie chimique contenue dans l'hydrogène gazeux en énergie électrique, à travers un fonctionnement inverse de celui des électrolyseurs.

Les premières piles à combustible utilisées étaient de type alcalin, développées pour les applications spatiales dans le cadre des programmes *Gemini*, *Apollo*, *Soyouz* dans les années 1960. Peu coûteux, ce dispositif est cependant incompatible avec le dioxyde de carbone atmosphérique (qui perturbe son fonctionnement en réagissant avec l'hydroxyde de potassium de l'électrolyte) et nécessite un apport d'oxygène purifié. C'est pourquoi la plus grande partie de l'effort en recherche et développement des der-

nières années s'est concentrée sur les piles à combustible à membranes échangeuses de protons.

Ces dispositifs offrent une vaste gamme de puissances (de 0,1 watt à 100 kilowatts) et permettent d'obtenir des rendements de conversion électrique compris entre 50 et 70 pour cent. Ils ont d'ores et déjà trouvé des marchés d'applications pour la génération autonome d'électricité, en habitat isolé ou pour des applications mobiles telles que l'électronique. Ils ont aussi été retenus par la plupart des constructeurs automobiles pour le développement de véhicules à hydrogène.

Piles à combustible réversibles

Ainsi, tant pour la production d'hydrogène par électrolyse que pour sa conversion en électricité dans une pile à combustible, les systèmes à membranes échangeuses de protons sont parmi les dispositifs les plus prometteurs. On peut d'ailleurs combiner les deux fonctions au sein d'un même appareil, nommé pile à combustible réversible, qui, couplé à un dispositif de stockage, produit de l'hydrogène en cas de surproduction d'électricité et la restitue le moment venu. Peu encombrant et nécessitant peu de maintenance, ce système est compatible avec une application domestique. Le coût des matériaux nécessaires (membrane et catalyseur) reste le principal frein au développement de la méthode.

Les dispositifs à membrane échangeuse de protons nécessitent en effet l'utilisation de métaux nobles pour la fabrication des électrodes. Comme ces systèmes fonctionnent en milieu acide, on ne peut utiliser les métaux abondants tels le fer, le cobalt et le nickel, qui s'oxydèrent et se dissoudraient rapidement. Or, aux températures de fonctionnement des systèmes à membrane échangeuse de protons, il est indispensable de recourir à des catalyseurs : ces molécules ont la particularité d'abaisser les barrières d'énergie nécessaire pour déclencher les réactions, ce qui favorise et accélère leur déroulement. Les métaux nobles tels le platine, le palladium et l'iridium sont ainsi couramment utilisés, mais ils sont rares et chers – un kilogramme de platine vaut 40 000 euros ! – d'autant qu'ils sont déjà largement utilisés dans les pots catalytiques des véhicules.

La consommation d'une famille

Pour comprendre la pertinence de l'hydrogène en tant que moyen durable de stockage et de distribution d'énergie renouvelable, considérons un cas simple : une famille vivant en France consomme en moyenne (hors chauffage – cette dépense énergétique triplerait la consommation) entre 2 500 et 3 100 kilowattheures par an d'électricité. En utilisant un système à base de piles à combustible de 5 kilowatts présentant un rendement électrique de 50 pour cent et sachant que la combustion du dihydrogène libère 33 kilowattheures par kilogramme, il suffit de produire chaque jour 500 grammes de dihydrogène – à partir de 2,3 litres d'eau – pour assurer les besoins énergétiques de cette famille. Un électrolyseur consommant environ 54 kilowattheures

d'électricité par kilogramme de dihydrogène produit, il faut un minimum de 27 kilowattheures produits chaque jour par des panneaux solaires.

Compte tenu des variations quotidiennes et saisonnières de l'ensoleillement en France métropolitaine, il serait donc nécessaire d'installer un système à 8 kilowatts-crête, soit la production d'électricité d'environ 55 mètres carrés de panneaux solaires actuels en silicium polycristallin. Bien sûr, avec une demande énergétique plus faible (ampoules à basse consommation, électroménager moins énergivore, modifications du mode de vie...), les surfaces nécessaires diminueraient d'autant. Sans compter que la chaleur produite par l'électrolyse et le fonctionnement de la pile à com-

bustible peut contribuer au chauffage de l'eau sanitaire et de l'habitation.

Dans l'état actuel, on estime que le coût global – couvrant l'amortissement de l'investissement initial et les coûts de maintenance – de production de dihydrogène à partir de sources d'énergies renouvelables et intermittentes (éolien, photovoltaïque) peut varier entre 4 et 20 euros par kilogramme, soit un coût de deux à dix euros par jour pour couvrir les besoins hors chauffage d'une famille moyenne française, contre environ un euro par jour actuellement avec une alimentation énergétique exclusivement *via* le réseau électrique. D'où l'intérêt de diminuer le coût des composants du système... et de consommer moins.

Aujourd'hui, une pile à combustible destinée à alimenter les moteurs électriques d'un véhicule de taille moyenne contient entre 20 et 30 grammes de platine, ce qui représenterait, au cours actuel du platine, plus de 20 pour cent du prix de revient d'une pile produite en série. Il n'y aurait d'ailleurs pas assez de métaux nobles sur la planète pour équiper rapidement tous les véhicules de par le monde. On estime à 30 000 tonnes la quantité totale de platine disponible, et on en extrait actuellement 200 tonnes par an, soit de quoi fabriquer les piles à combustible pour équiper dix millions de véhicules. Or la planète compterait plus de 700 millions de véhicules...

Ainsi, avec la technologie actuelle, près d'un tiers des ressources totales de platine seraient mobilisées dans le parc automobile, sans compter les pertes dues à un recyclage incomplet (actuellement seulement 50 pour cent du platine d'une pile à combustible sont récupérés *in fine*).

Pour lever cette difficulté, il faudrait diminuer la quantité de métaux nobles nécessaire au fonctionnement optimal de ces systèmes. L'objectif est de réduire à deux ou trois grammes la quantité de platine nécessaire au fonctionnement d'une pile à combustible alimentant un véhicule (divisant par dix les quantités actuelles) – soit 0,1 gramme de platine par kilowatt d'énergie électrique produite –, et cela, sans diminution ni des performances ni de la durée de vie des dispositifs. Plusieurs voies sont explorées. La première consiste à mieux disposer le catalyseur au sein de la couche réactive. L'idée : ne mettre que ce qu'il faut, là où il faut !

L'essor des nanotechnologies a permis la synthèse de particules de platine parfaitement calibrées à l'échelle nanométrique et, surtout, l'organisation de ces dépôts pour optimiser les surfaces de réaction et ainsi l'activité catalytique. Cependant, l'objectif de 0,1 gramme de platine par kilowatt d'énergie électrique produite semble difficile à atteindre avec le platine seul.

La deuxième solution vise à augmenter les propriétés électrocatalytiques intrinsèques des catalyseurs. En alliant le platine à des métaux de transition moins onéreux (nickel, cobalt, manganèse, fer...) au sein de nanoparticules, on obtient des catalyseurs présentant des performances supérieures à celles du platine seul.

Enfin, un fonctionnement des piles à combustible à plus haute température



1. SUR L'ÎLE D'UTSIRA, EN NORVÈGE, l'électricité qui alimente les habitations est produite par deux éoliennes. Le surplus d'énergie est stocké sous forme de dihydrogène non loin des éoliennes, puis reconverti en électricité lorsque le vent est insuffisant.

(150 °C au lieu des 80 °C actuels) permettrait de réduire la quantité de métaux nobles nécessaires et limiterait leur empoisonnement par certaines impuretés et polluants (CO , NO_x , SO_2 , H_2S , NH_3 ...) présents dans les gaz réactifs (air et hydrogène). Cela nécessite cependant le développement de nouvelles membranes échangeuses de protons fonctionnant sur une plage plus large de températures.

Des catalyseurs inspirés de la nature

Ces trois voies sont explorées en parallèle. Au cours des cinq dernières années, les avancées techniques et les progrès en modélisation de nombreux organismes, notamment le Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux (LITEN, CEA Grenoble), ont conduit à une réduction substantielle de la quantité de métaux nobles nécessaires au bon fonctionnement des piles à combustible. On approche aujourd'hui en laboratoire 0,25 gramme de platine par kilowatt d'énergie électrique produite.

Certains micro-organismes ont élaboré des systèmes enzymatiques efficaces pour catalyser les réactions qui ont lieu dans les électrolyseurs ou les piles à combustible. Notamment, ces systèmes n'utilisent que des métaux abondants. Par exemple, pour réduire l'eau en hydrogène ou inversement, les hydrogénases présentes dans de nombreuses bactéries ou micro-algues

utilisent du nickel ou du fer. Ces enzymes constituent ainsi une source d'inspiration pour les chimistes, qui inventent de nouveaux catalyseurs reproduisant certaines propriétés structurales et fonctionnelles des sites actifs de ces enzymes.

Cette approche, dite de chimie bio-inspirée, a été mise en œuvre avec succès par l'équipe de Marc Fontecave et Vincent Artero au Laboratoire de chimie et biologie des métaux (CEA-CNRS-Université J. Fourier, au CEA de Grenoble). Récemment, en collaboration avec Serge Palacin et Bruno Jousset, du Laboratoire de chimie des surfaces et interfaces (CEA de Saclay) et en combinant chimie bio-inspirée et nanosciences, il a été possible d'élaborer, pour la première fois, un matériau sans métal noble qui catalyse aussi bien la production d'hydrogène à partir de l'eau (dans les électrolyseurs) que son oxydation (dans les piles à combustible). Dans ce matériau, un atome de nickel est niché au cœur d'une molécule reproduisant certaines caractéristiques des hydrogénases, laquelle est greffée sur des nanotubes de carbone (voir la figure 2). Les nanotubes offrent une surface importante et une bonne conductivité électrique.

Déposé sur une électrode et testé au LITEN (CEA), le matériau obtenu s'est révélé à la fois stable et capable de fonctionner de façon réversible et en milieu acide, ce qui le rend compatible avec les technologies à membranes échangeuses de protons. Jusqu'à présent, seul le platine était connu pour avoir de telles propriétés. Bien sûr, les densités de courant

électrique obtenues sont encore faibles, de l'ordre de 100 à 1 000 fois inférieures à celles obtenues avec du platine, mais le coût de ce matériau est moindre. Si de nombreuses étapes restent à franchir pour développer un catalyseur bio-inspiré capable de rivaliser avec le platine, le nouveau matériau présente d'autres avantages, tels qu'une bonne tolérance au monoxyde de carbone qui contamine souvent l'hydrogène, notamment lorsqu'il est produit à partir de biomasse, et qui empoisonne les catalyseurs à base de platine.

Une telle approche bio-inspirée peut aussi être exploitée pour développer de nouveaux matériaux pour membranes échangeuses de protons. Aujourd'hui, ces membranes sont principalement réalisées à base d'un polymère perfluoré sulfoné (le plus connu est le Nafion®, commercialisé depuis les années 1960 par la Société DuPont). Toutefois, la présence de fluor dans sa composition rend la production de ce matériau très coûteuse et impose un recyclage efficace. Or, chez les organismes vivants, le transport de protons à travers les membranes est un processus fondamental de la respiration. En créant des canaux à travers une membrane et en greffant des acides aminés (les constituants des protéines) sur leurs parois, Thomas Berthelot et ses collègues du CEA à Saclay ont reproduit la structure des pompes à protons situées dans la membrane des mitochondries, les compartiments de la cellule où ont lieu de tels échanges de protons, qui assurent la respiration cellulaire. On obtient ainsi un matériau compétitif avec le Nafion, mais moins sensible au dessèchement et présentant une bien meilleure stabilité mécanique.

Reste une autre difficulté : le stockage de l'hydrogène. Ce gaz, le moins dense de tous, ne se liquéfie qu'à très basse température (-253 °C à pression atmosphérique). Mais ce n'est pas vraiment un écueil puisque la liquéfaction de l'hydrogène n'est pas envisageable, ce processus consommant presque la moitié de l'énergie chimique stockée dans les molécules d'hydrogène. En outre, l'hydrogène liquide ne se conserve pas : il s'évapore peu à peu du fait des pertes thermiques du récipient.

On peut aussi stocker l'hydrogène gazeux sous une forme comprimée. Pour les applications liées au transport, des solutions de stockage à haute pression (de 350 à 700×10^5 pascals, soit de 350 à 700 fois la pression atmosphérique) sont proposées.

La photosynthèse artificielle

✓ **Un système pourrait-il capter la lumière et la transformer directement en hydrogène ? C'est ce qu'envisagent les scientifiques aujourd'hui.**

Via la photosynthèse, les organismes vivants utilisent l'énergie solaire pour produire de la biomasse en fixant le dioxyde de carbone. Certaines algues et bactéries photosynthétiques produisent même de l'hydrogène à partir d'eau et de lumière.

Les chercheurs tentent d'imiter ce processus en couplant les catalyseurs de l'électrolyseur (qui produisent l'hydrogène et l'oxygène) à un photosensibilisateur qui absorbe la lumière solaire et la convertit en électrons. Dans ce dispositif, les électrons sont directement transférés du photosensibilisateur vers les catalyseurs.

Encore au stade de la recherche fondamentale, cette technologie pourrait concurrencer le couplage photovoltaïque-électrolyse, d'une part, grâce à la compacité et à la simplicité des dispositifs et, d'autre part, car elle offrirait une alternative bon marché aux matériaux coûteux utilisés dans les cellules photovoltaïques et les électrolyseurs à membranes échangeuses de protons (voir *De l'énergie issue de feuilles artificielles*, page 36).

Le conteneur doit alors garantir un stockage efficace et en toute sécurité à de telles pressions et supporter environ 5 000 cycles de remplissage. Or il ne doit pas être en métal, car l'hydrogène diffuse à travers la plupart des parois métalliques, les fragilisant à moyen terme. La solution retenue par des équipes du CEA pour élaborer un réservoir de véhicule renfermant 4,2 kilogrammes d'hydrogène consiste à effectuer un moulage rotatif d'une matière plastique composite (d'une seule pièce, la matière plastique est plus résistante, tout en étant imperméable à l'hydrogène). L'utilisation de ce type de conteneur est en cours d'étude chez Air Liquide.

Stocker l'hydrogène sous forme solide

Une autre solution consiste à tirer parti de la capacité du dihydrogène à s'insérer dans les structures métalliques pour former des composés nommés hydrures. Un tel stockage dit solide de l'hydrogène est développé par la Société McPhy-Energy qui met en application les résultats obtenus dans l'équipe de Daniel Fruchart, à l'Institut Néel du CNRS à Grenoble. Ainsi, un matériau contenant principalement du magnésium métallique (Mg) se transforme en hydrure de magnésium MgH_2 lorsqu'il est placé sous 10^6 pascals d'hydrogène. Selon ce procédé, le matériau absorbe jusqu'à plus de six pour cent de sa masse en hydrogène, qui est libéré dès que la pression devient inférieure à 2×10^5 pascals.

Certains réservoirs contiennent en outre un matériau à changement de phase, qui stocke la chaleur dégagée pendant la phase de stockage pour la restituer lors du déstockage, ce qui favorise celui-ci. En associant plusieurs réservoirs avec matériau à changement de phase au sein d'un conteneur classique utilisé pour le transport de marchandises (environ 37 mètres cubes), on stocke sous forme d'hydrure solide (MgH_2) l'équivalent de 70 kilogrammes d'hydrogène gazeux, soit 2,3 mégawattheures, avec un rendement de restitution de l'énergie supérieur à 95 pour cent. Une unité de même taille sans matériau à changement de phase stocke quant à elle jusqu'à 700 kilogrammes d'hydrogène (23 mégawattheures), mais avec un rendement de 60 pour cent.

Très sûrs et supportant plusieurs milliers de cycles de stockage et déstockage, ces réservoirs ont la souplesse de fonction-