

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.

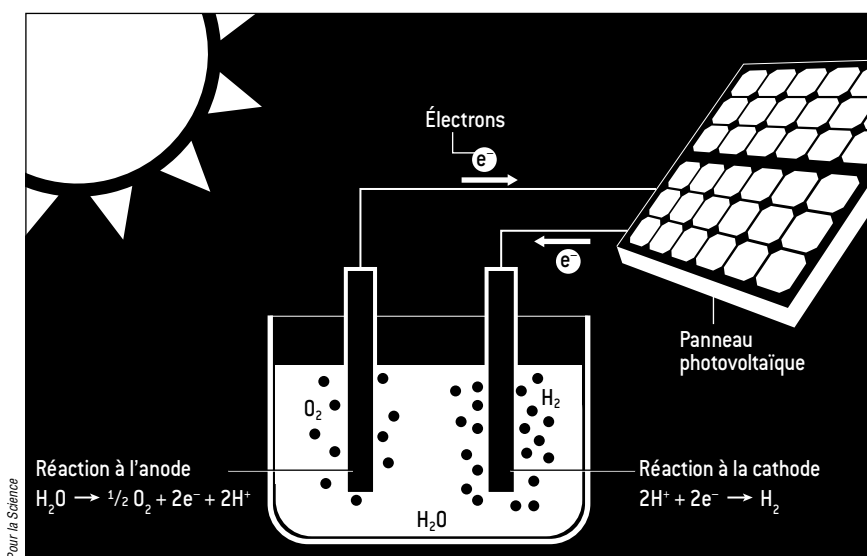
Comment fabriquer des carburants à partir du rayonnement solaire ? Nous nous limiterons ici aux stratégies non biologiques (quoique plus ou moins biomimétiques), à distinguer par exemple de la production de « biocarburants » à partir d'algues ou d'autres végétaux. Ces voies de photosynthèse artificielle 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).

LES AUTEURS

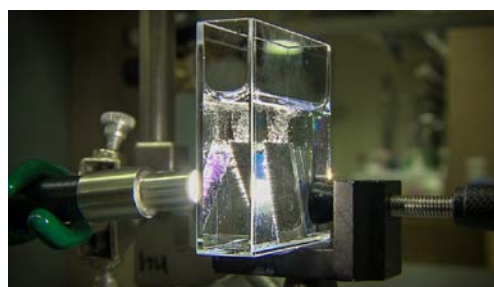
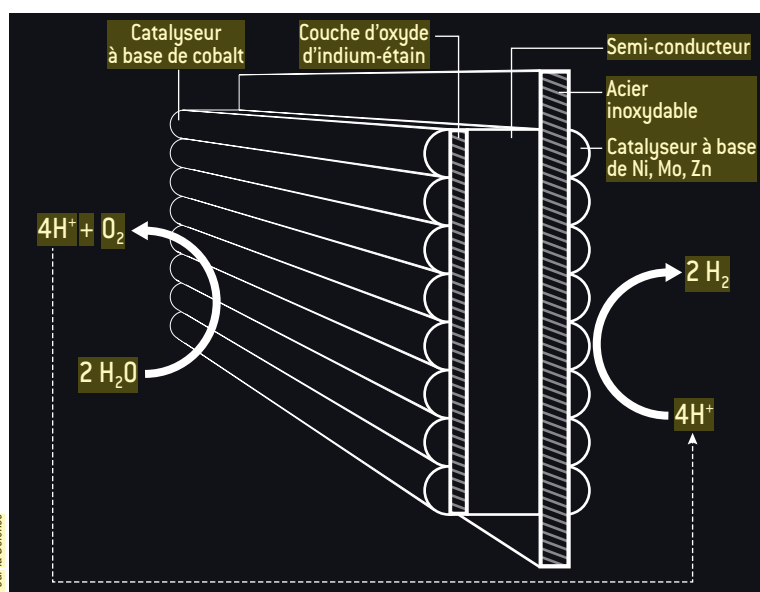


Antoine FÉCANT est ingénieur de recherche et chef de projet à la Direction catalyse et séparation d'IFPEN (IFP Énergies nouvelles), à Solaize.

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



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.

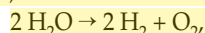


LA « FEUILLE ARTIFICIELLE » réalisée en 2011 par l'équipe de Daniel Nocera au MIT met en œuvre une couche semi-conductrice recouverte de part et d'autre de catalyseurs appropriés et immergée dans l'eau. Du côté éclairé [catalyseur à base de cobalt], l'eau se dissocie et produit des bulles d'oxygène [O₂]. 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}).

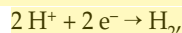
Dissocier les molécules d'eau

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,



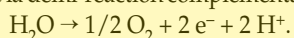
nécessite un apport d'énergie. Pour ce faire, l'électrolyse est le procédé le plus connu.

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.

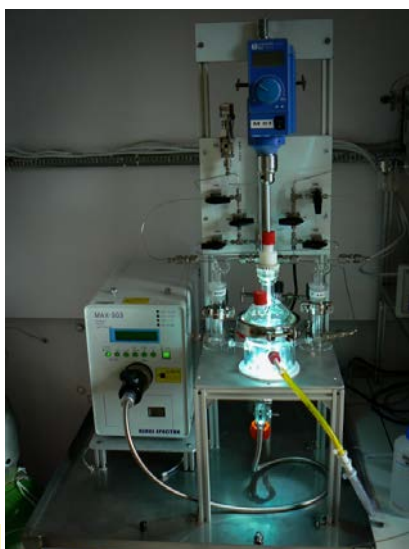
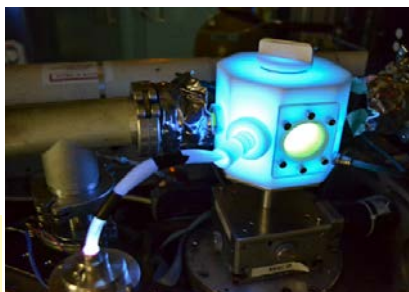
Des feuilles artificielles

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,