

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.

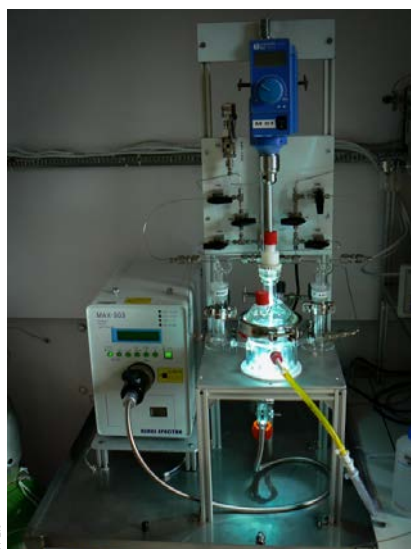
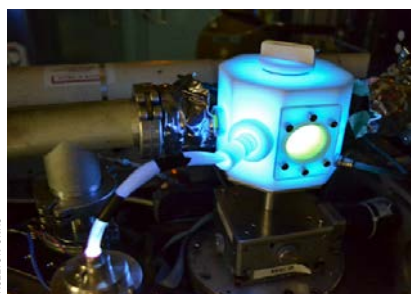
Des feuilles artificielles

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,

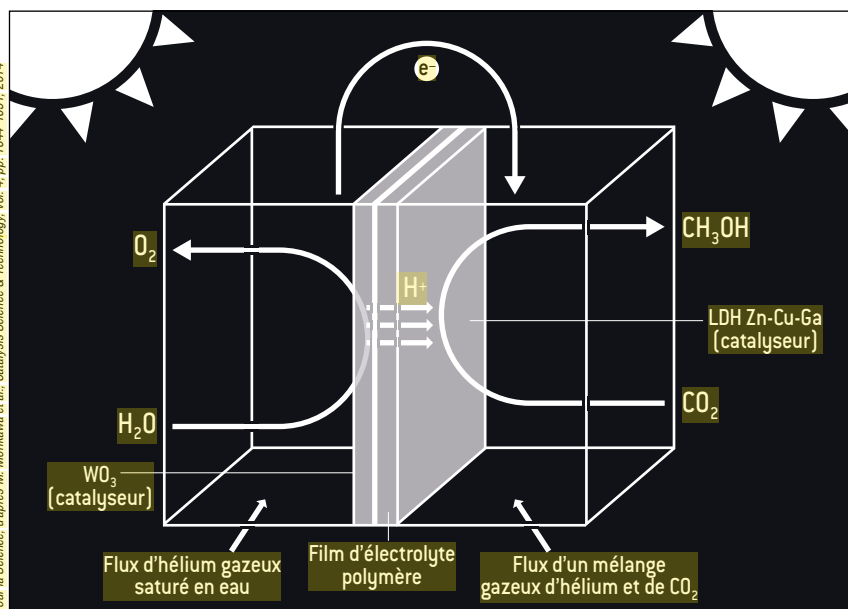
électrique ou photonique (conversion photochimique – ou plutôt photocatalysée – par irradiation solaire directe). Quelle que soit la source primaire d'énergie utilisée pour convertir le CO_2 en carburant, il y aura des pertes, qui accompagnent toute transformation par des procédés industriels. Par conséquent, 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 hydrogénocarbonés 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.



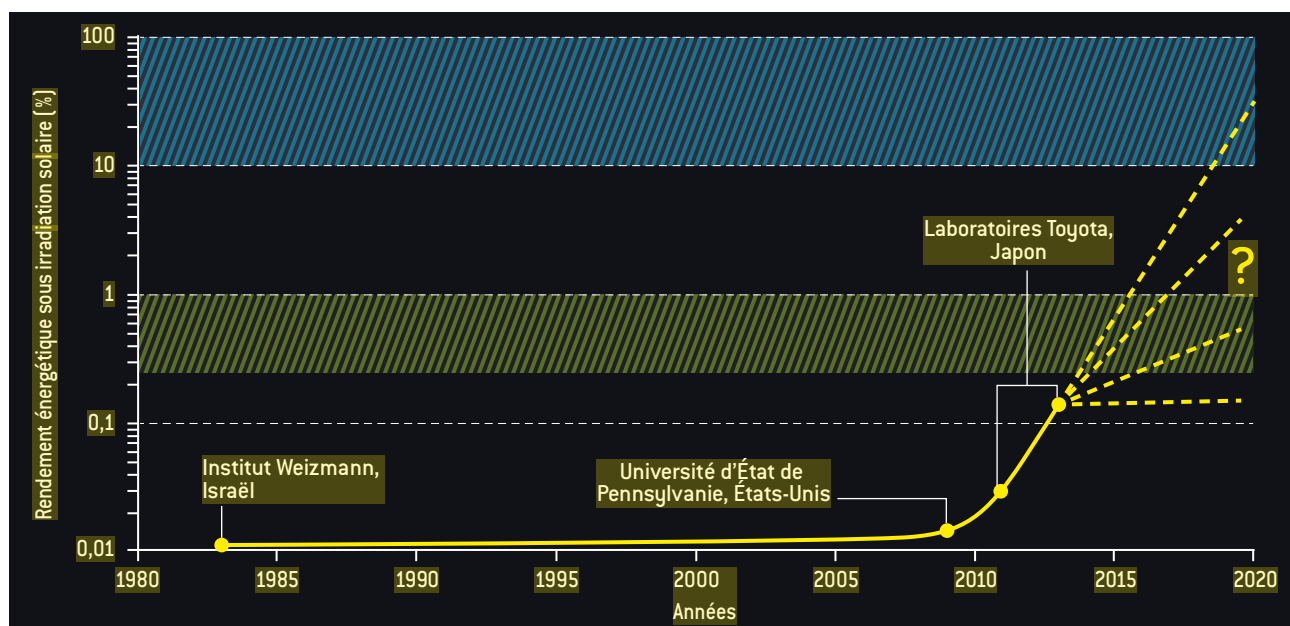
L'ÉQUIPE DE YASUO IZUMI, AU JAPON, a présenté en 2014 un dispositif démontrant la possibilité de synthétiser, à partir de CO_2 et du rayonnement solaire, du méthanol. Un film d'électrolyte polymère est flanqué de part et d'autre de photocatalyseurs. L'irradiation a pour effet de produire d'un côté de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