V. Artero, N. Guillet, D. Fruchart et M. Fontecave

L'HYDROGÈNE
Une énergie propre pour demain ?

À l'heure où la plupart des constructeurs automobiles annoncent la mise sur le marché de véhicules électriques pour 2011, faut-il encore croire que l'hydrogène sera le carburant du XXIe siècle, comme cela a été annoncé il y a quelques années ? On sait depuis longtemps récupérer de l'énergie à partir de ce gaz : le principe d'une pile à combustible, qui produit de l'électricité et de la chaleur en recombinant de l'hydrogène gazeux et de l'oxygène de l'air avec pour seul « rejet » de l'eau, a été décrit dès 1806 par le chimiste britannique Humphry Davy, et le premier prototype remonte à 1839. Depuis, la NASA a montré le potentiel de tels dispositifs lors des missions *Gemini* et *Apollo*. Pourtant, l'horizon d'une mise sur le marché d'une telle technologie ne cesse d'être repoussé… Et pour cause : d'une part, si les piles à combustible sont toujours plus performantes aujourd'hui, c'est au détriment de leur coût. D'autre part, l'hydrogène n'existe pas à l'état naturel sur Terre. Utiliser ce gaz comme carburant implique donc aussi de le produire, de le stocker et de le distribuer à grande échelle, en toute sécurité et à bas prix. Pour chacune de ces étapes de la filière hydrogène, diverses solutions se dessinent. C'est notamment le cas pour l'un des éléments les plus coûteux de la filière – le catalyseur qui augmente la puissance et le rendement de la pile à combustible. Actuellement à base de métaux nobles tel le platine, il pourrait être remplacé d'ici quelques années par un catalyseur bon marché inspiré... de micro-organismes. Parallèlement, un stockage de l'hydrogène sous forme solide, beaucoup moins dangereux que les bonbonnes de gaz et plus compact, est aussi en cours de commercialisation. Nous examinerons ici l'intérêt potentiel de la filière hydrogène, comment produire ce gaz, comment le stocker et de quelle façon on pourrait réduire les coûts de mise en œuvre, qui restent l'un des principaux freins à son développement.

Mais d'abord, pourquoi l'hydrogène ? Pour plusieurs raisons. Ce gaz a un très fort potentiel énergétique : la molécule d'hydrogène gazeux, nommée dihydrogène, est constituée de deux atomes d'hydrogène liés entre eux. C'est là que réside le secret : rompre cette liaison, par exemple par réaction avec l'oxygène de l'air (O_2), conduit à une importante libération d'énergie qui peut être convertie en électricité avec une pile à combustible. De plus, cette réaction ne rejette que de l'eau. L'hydrogène (par commodité, on utilisera ce terme à la place du dihydrogène) peut donc être envisagé comme une alternative non polluante aux énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon…).

Stocker les énergies renouvelables

Ensuite, il existe une matière première abondante à partir de laquelle on peut produire l'hydrogène : l'eau. Ainsi, la filière hydrogène pourrait reposer uniquement sur deux réactions chimiques qui ne rejettent pas de gaz à effet de serre. L'hydrogène peut en effet être produit par électrolyse de l'eau *via* une réaction où de l'énergie électrique assure la transformation de l'eau en hydrogène et oxy-

© Pour la Science - n° 405 - Juillet 2011

Produire de l'hydrogène, le stocker et le convertir en électricité à la demande est désormais possible. Pour que la filière hydrogène devienne compétitive, il reste à en réduire les coûts. Les chimistes s'inspirent de bactéries pour perfectionner les catalyseurs utilisés.

gène gazeux. Et à l'inverse, de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux peuvent être recombinés pour produire de l'eau en libérant chaleur et électricité. Le bilan de matière de ces deux réactions est donc nul. L'hydrogène a seulement été utilisé de manière temporaire pour stocker de l'énergie, et l'eau utilisée pour le produire a été régénérée au cours du processus.

L'hydrogène peut ainsi être envisagé comme un moyen durable de stocker l'énergie électrique, offrant la possibilité de la restituer à la demande avec un assez bon rendement global. Ce principe apparaît particulièrement adapté pour le stockage des énergies renouvelables. Les sources d'énergie éolienne et solaire, par exemple, sont réparties de façon inégale et présentent un caractère intermittent peu prévisible, lié à leur dépendance aux conditions météorologiques. Le stockage des surplus d'énergie sous forme d'hydrogène permettrait un lissage de l'approvisionnement et une distribution régulière de l'énergie. Ainsi, sur l'île d'Utsira, à 18 kilomètres des côtes de la Norvège, on alimente les habitations avec de l'électricité produite à partir d'éoliennes. Mais l'excédent d'électricité est utilisé pour électrolyser de l'eau et produire de l'hydrogène, lequel est stocké sur place. Ce gaz est ensuite combiné à de l'oxygène de l'air dans une pile à combustible lorsque le vent faiblit, et est ainsi reconverti en énergie électrique. Une dizaine d'habitations sont ainsi alimentées uniquement par de l'énergie renouvelable ! Des projets similaires sont mis en place en Corse et sur l'île de La Réunion pour évaluer l'intérêt d'alimenter en électricité des sites isolés au moyen d'énergie solaire photovoltaïque.

Il s'agit donc de construire en grande quantité et à un coût raisonnable des dispositifs fiables de production et d'utilisation de l'hydrogène. C'est encore loin d'être le cas : si plusieurs technologies performantes existent, aucune ne concilie à la fois faible coût, compacité et durabilité. C'est tout l'enjeu des recherches sur l'hydrogène aujourd'hui.

La première étape de la filière hydrogène est sa production. Celle-ci, nous

L'ESSENTIEL

✔ **À la différence du pétrole, l'hydrogène n'est pas disponible à l'état libre : il faut le produire à partir d'une autre ressource énergétique, si possible renouvelable.**

✔ **Plusieurs dispositifs existent, tant pour sa production que pour son stockage, mais aucun ne concilie faible coût, compacité et durabilité.**

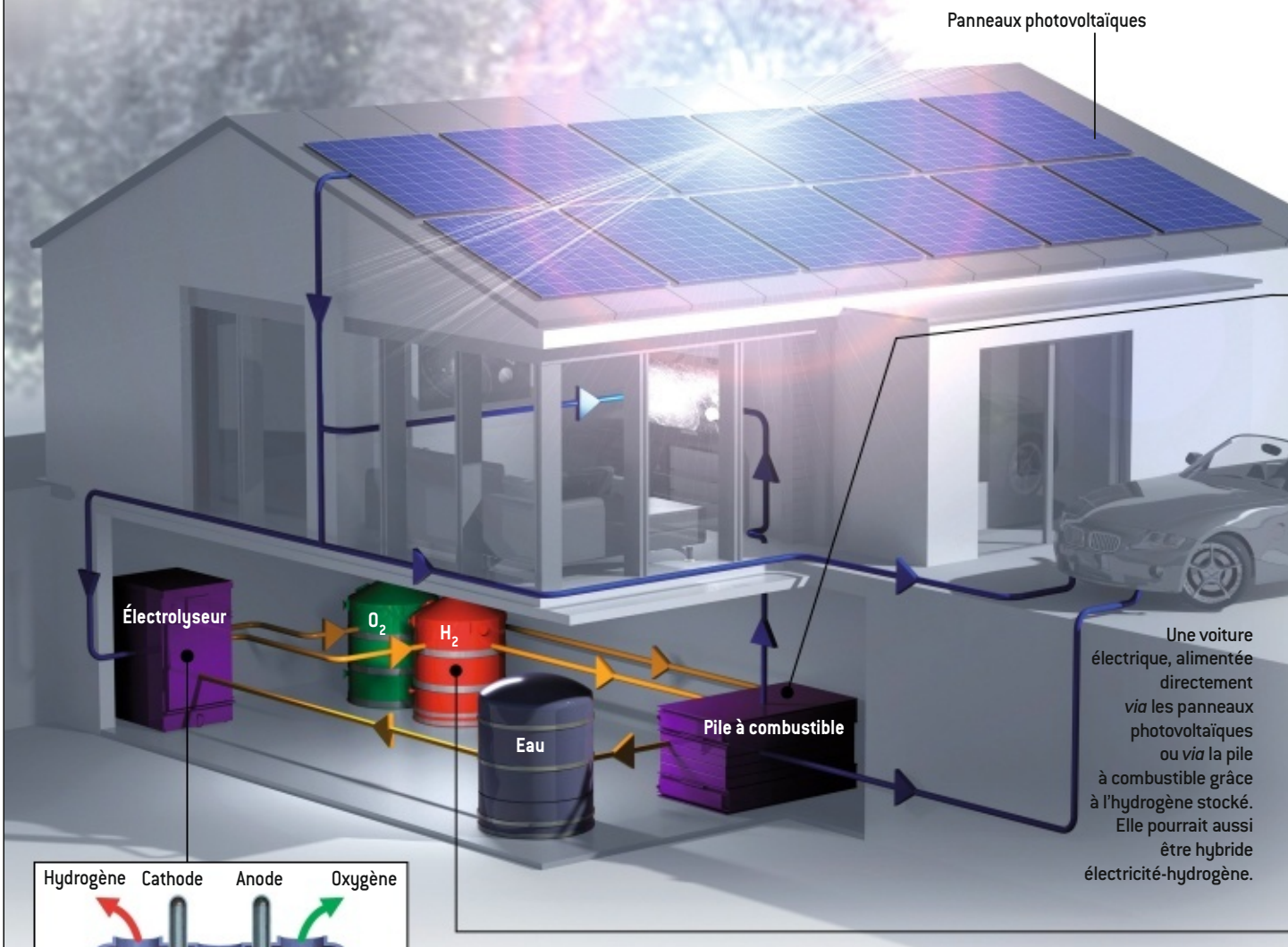
✔ **Pour les améliorer, on s'inspire de certaines bactéries, qui produisent de l'hydrogène à l'aide d'enzymes, et l'on envisage un stockage de l'hydrogène sous forme solide.**

© Shutterstock/Anna Omelchenko

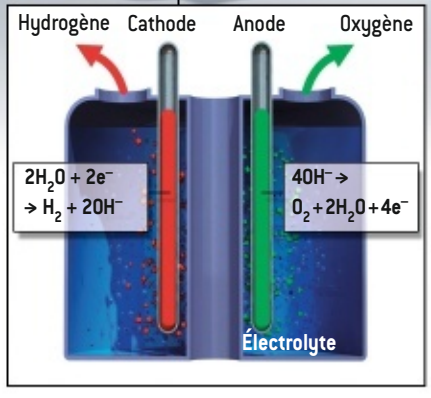
Dans les habitations de demain, des panneaux photovoltaïques transformeront la lumière solaire en électricité qui sera directement utilisée pour alimenter les appareils électroménagers et les véhicules électriques. Le surplus d'énergie sera acheminé vers un électrolyseur, où il assurera la transformation d'eau en dihydrogène H_2 et dioxygène O_2 : cette réaction convertit l'énergie électrique en énergie de liaison des atomes d'hydrogène dans les molécules H_2.

Les deux gaz seront acheminés dans deux réservoirs différents. L'hydrogène pourra être stocké sous forme solide, associé à un métal – un conditionnement qui offre une meilleure compacité qu'un conteneur d'hydrogène gazeux. En l'absence de soleil, l'hydrogène et l'oxygène seront déstockés et acheminés vers une pile à combustible, qui les transformera en eau, libérant, sous forme d'électricité, l'énergie préalablement stockée sous forme d'hydrogène.

Un catalyseur (abondant et bon marché) déposé sur les électrodes facilitera la réaction, augmentant son rendement. Fondée sur la conversion, le stockage et la distribution d'énergies renouvelables, cette filière énergétique n'émet pas de dioxyde de carbone. Les chimistes travaillent à la rendre propre sur toute sa chaîne de production, des panneaux photovoltaïques au catalyseur, tout en améliorant son coût et son rendement.



Une voiture électrique, alimentée directement *via* les panneaux photovoltaïques ou *via* la pile à combustible grâce à l'hydrogène stocké. Elle pourrait aussi être hybride électricité-hydrogène.



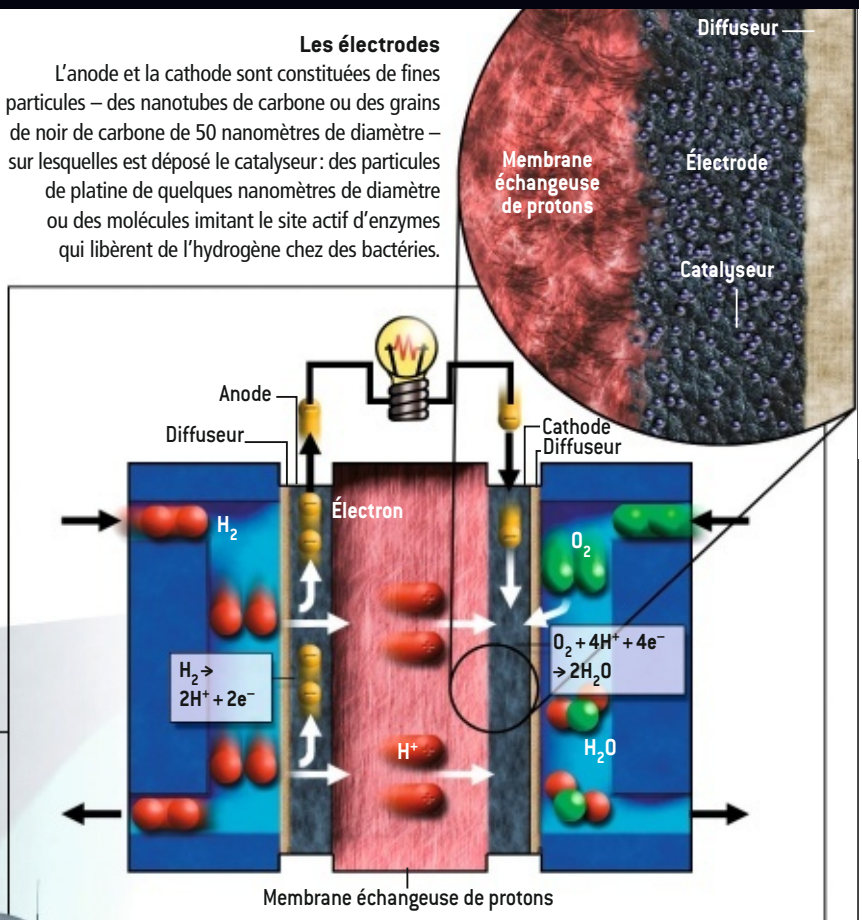
Didier Florentz

L'électrolyseur
Il produit de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux à partir d'eau et d'énergie électrique, ici fournie par des panneaux photovoltaïques. Dans un électrolyseur alcalin *(ci-contre)*, on applique une tension de 1,5 à 2 volts (avec un système idéal 1,23 volt suffirait) entre deux électrodes, l'une de nickel, l'autre d'acier nickelé, plongées dans une solution très basique, car très concentrée en hydroxyde de potassium. Elles produisent alors l'une du dihydrogène H_2 *(en rouge)*, l'autre du dioxygène O_2 *(en vert)*. Il est aussi possible de coupler électrolyseur et pile à combustible en un seul élément – une pile à combustible réversible (à membrane échangeuse de protons) – qui, selon les besoins, convertit l'électricité et l'eau en hydrogène et inversement.

© Pour la Science - n° 405 - Juillet 2011

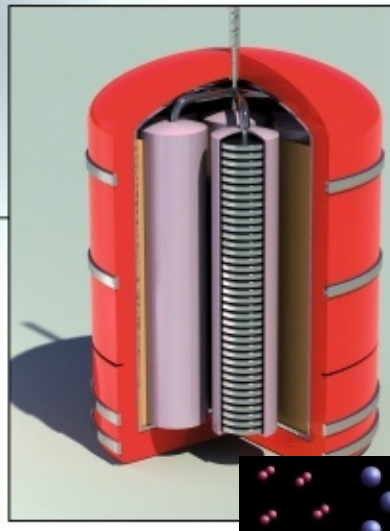
Les électrodes

L'anode et la cathode sont constituées de fines particules – des nanotubes de carbone ou des grains de noir de carbone de 50 nanomètres de diamètre – sur lesquelles est déposé le catalyseur : des particules de platine de quelques nanomètres de diamètre ou des molécules imitant le site actif d'enzymes qui libèrent de l'hydrogène chez des bactéries.



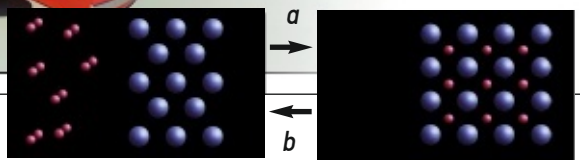
Pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Elle transforme le dihydrogène H_2 et le dioxygène O_2 en eau et énergie électrique : le dihydrogène traverse un diffuseur – une matière carbonée poreuse – et atteint l'anode de la pile où il est dissocié en deux protons H^+ et deux électrons. Les électrons circulent vers la cathode dans un circuit électrique qui alimente la maison. Dans le même temps, les protons traversent une membrane en polymère dite échangeuse de protons, et sont attirés par la cathode, où ils se combinent à des électrons libérés par cette électrode et à du dioxygène, reformant de l'eau.



Réservoir d'hydrogène

L'hydrogène est stocké sous forme solide dans des structures métalliques : quand on abaisse la température, les molécules d'hydrogène réagissent avec le métal, se dissocient et s'insèrent dans la structure pour former un hydrure métallique *(a)*. Quand on remonte la température, le gaz d'hydrogène se reconstitue *(b)*. Le métal est entouré d'un « tampon » qui stocke la chaleur dégagée pendant le stockage et la restitue lors du déstockage. Un conteneur de la taille d'un gros cumulus domestique contient 4,5 kilogrammes d'hydrogène, ce qui suffit pour couvrir les besoins d'une famille française durant plus d'une semaine.



l'avons vu, peut se faire par électrolyse de l'eau (on sait également produire de l'hydrogène à partir de biomasse, mais les procédés sont en cours de développement, *voir l'encadré page 34*). Un électrolyseur est un système électrochimique qui convertit l'énergie électrique en énergie chimique. Il en existe plusieurs types. L'électrolyse dite alcaline de l'eau est sans doute la moins coûteuse et la plus aboutie. Son principal avantage réside dans le fait que ces électrolyseurs peuvent être fabriqués avec des matériaux abondants et peu coûteux : deux simples électrodes, à base d'acier ou de nickel, plongées dans une solution très basique – l'électrolyte – et parcourues par un courant électrique produisent respectivement de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux *(voir l'encadré ci-contre)*.

Produire l'hydrogène par électrolyse de l'eau

Développée depuis de nombreuses années pour la production d'hydrogène à l'échelle industrielle, cette technique a montré sa fiabilité. La principale limite des dispositifs actuels, outre qu'ils sont très encombrants, réside dans leur grande sensibilité aux brusques variations de courant ; la plupart des électrolyseurs alcalins industriels doivent également recevoir en permanence un courant minimal et éviter les arrêts fréquents. Une contrainte difficilement compatible avec l'approvisionnement irrégulier des sources d'énergie renouvelables. Ainsi, cette technique semble mieux adaptée pour le stockage d'énergie produite en excès durant la nuit par les centrales nucléaires que pour celui des énergies renouvelables.

Dans ce contexte, une autre technologie en cours de développement, l'électrolyse haute-température (entre 750 et 800 °C), est prometteuse. Elle consiste à utiliser la chaleur produite par une source externe non valorisée – telle la chaleur éliminée dans des tours de refroidissement – pour activer la réaction d'électrolyse et atteindre ainsi des rendements de conversion élevés.

La solution la plus pratique pour la production d'hydrogène à partir d'une source d'énergie intermittente semble être l'électrolyseur à membrane échangeuse de protons : l'électrolyte est remplacé par une membrane polymère très mince (100 à 200 micromètres – soit l'épaisseur

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 dernières 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'oxyderaient 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 combustible 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.

© Pour la Science - n° 405 - Juillet 2011

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 (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.

Statoil ASA

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.

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 Jousselme, 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 desséchement 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. 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*.

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)***.

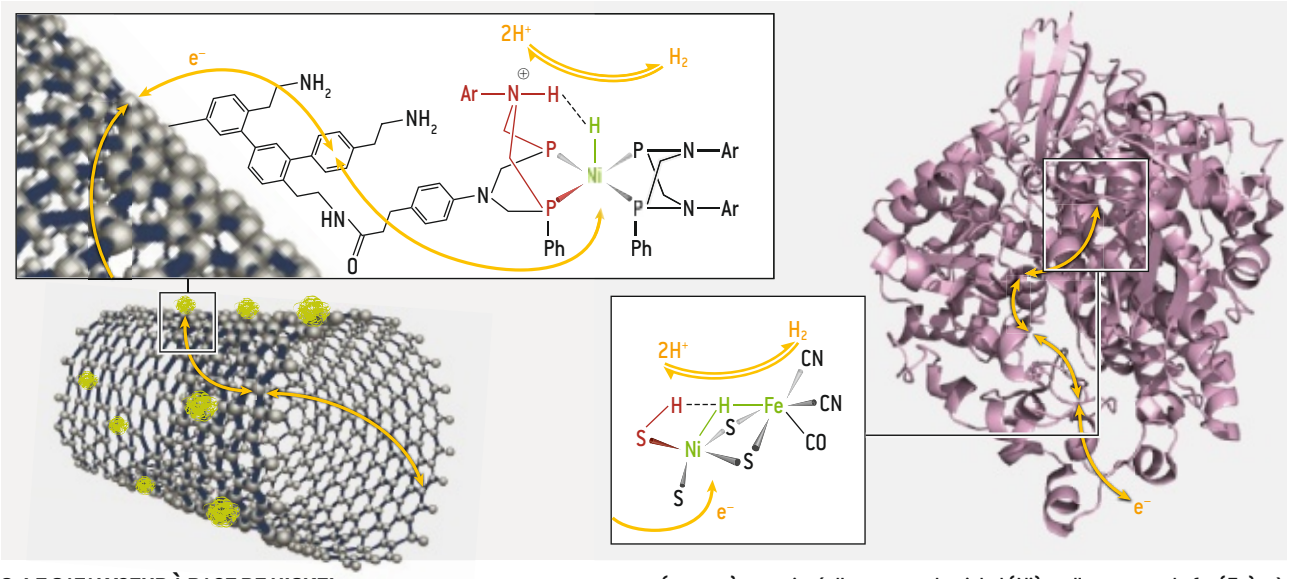
Stocker l'hydrogène sous forme solide

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-

© Pour la Science - n° 405 - Juillet 2011



2. LE CATALYSEUR À BASE DE NICKEL conçu au CEA par Vincent Artero et ses collègues *(à gauche)* est inspiré du fonctionnement d'une hydrogénase, une enzyme qui transforme l'eau en dihydrogène et inversement dans des bactéries et des micro-algues *(à droite)*. Dans l'enzyme, des agrégats métalliques *(non représentés)* guident les électrons (e^-) vers le site catalytique *(en vert)*, constitué d'un atome de nickel (Ni) et d'un atome de fer (Fe), où se déclenche alors la transformation de l'eau en dihydrogène H_2 (la réaction inverse est aussi possible). Le catalyseur synthétique, quant à lui, est fixé à un nanotube de carbone. Guidés par le nanotube et la molécule de liaison, les électrons atteignent de même le site catalytique, constitué de nickel.

nement requise pour le stockage des énergies renouvelables : ils fonctionnent quelle que soit la quantité d'hydrogène qui leur parvient et libèrent l'énergie à la demande. Ils sont aussi adaptés pour le stockage de l'hydrogène tant au niveau d'une habitation que d'une station-service, qu'elle soit autonome grâce à des capteurs solaires ou des éoliennes, ou régulièrement approvisionnée par conteneur d'hydrogène solide.

À cause de la masse de l'hydrure métallique et des conditions de température nécessaires, la technologie n'est pas encore transposable à un véhicule. Néanmoins, les performances de certains hydrures légers laissent entrevoir des voitures hybrides, combinant moteur thermique et pile à combustible, ce qui augmenterait leur autonomie. Par exemple, des hydrures à base de titane, de vanadium ou de chrome, disposés dans un réservoir hybride où l'hydrogène est stocké à la fois sous forme solide et sous forme comprimée à 300 bars, fonctionnent à température ambiante. C'est une solution envisagée par *Toyota*, étudiée à Grenoble en collaboration avec le LITEN (CEA), l'Institut Néel et autres partenaires. Une autonomie de 600 kilomètres peut être assurée pour une masse et un volume de réservoir compatibles avec un véhicule actuel. Le rendement énergétique doublerait alors et le coût serait inférieur à celui des batteries au lithium utilisées actuellement dans les automobiles électriques. Et le rechargement serait plus rapide… (le « plein d'hydrogène » ne durerait que quelques secondes). Là encore, cependant, le coût du matériau composite de stockage reste trop élevé.

Une mutualisation de l'hydrogène ?

Actuellement, aucun procédé de production d'énergie à partir de ressources renouvelables (à l'exception de la production hydro-électrique déjà saturée) n'est compétitif en termes de coût de production avec ceux utilisant les carburants fossiles ou l'énergie nucléaire. L'augmentation du coût des carburants fossiles ou l'instauration de taxes pour l'émission de dioxyde de carbone pourraient modifier ce constat à moyen terme. Ainsi, le développement d'un bouquet énergétique incluant des énergies alternatives nécessite aujourd'hui des incitations fiscales telles que la TVA réduite ou le crédit d'impôt offert pour l'équipement de l'habitation principale en panneaux photovoltaïques.

Les technologies couplant énergies renouvelables et stockage à l'hydrogène se développent sur de petits marchés, par exemple pour la production et le stockage de l'énergie en habitat isolé ou pour des applications autonomes mobiles (utilisées en expédition ou pour la navigation de plaisance, par exemple). Mais le problème du stockage des énergies alternatives va vite se poser à plus grande échelle : le 12 novembre 2010, le parc éolien français a couvert 5 pour cent de la consommation nationale, avec une pointe à 7,9 pour cent dans la nuit. Sans une régulation *via* un stockage adapté, il sera bientôt impossible de concilier les besoins du réseau et le caractère aléatoire de cet apport énergétique. D'où l'intérêt de l'hydrogène…

L'hydrogène permet en outre d'envisager une organisation décentralisée, individualisée et autonome de la production d'énergie et de son utilisation, où tout un chacun serait tour à tour producteur, utilisateur et distributeur d'hydrogène vers ses proches voisins. C'est le système original proposé en 2002 par l'économiste américain Jeremy Rifkin dans son ouvrage *L'économie hydrogène : après la fin du pétrole, la nouvelle révolution économique*.

L'utilisation de l'hydrogène est aujourd'hui maîtrisée et sécurisée. En produisant l'hydrogène chez soi, on évite la mise en place d'infrastructures lourdes et coûteuses de production et de distribution de l'hydrogène et on limite les pertes énergétiques lors de l'acheminement de l'électricité et de l'hydrogène.

Bien sûr, la transition entre le modèle énergétique industriel actuel – qui privilégierait une production à grande échelle dans des centrales gigantesques reliées, d'une part, à de vastes étendues de panneaux photovoltaïques et d'éoliennes et, d'autre part, à un réseau de gazoducs – et un modèle ultra-décentralisé, s'il voit le

Produire de l'hydrogène à partir de biomasse

Si l'eau est la matière première la plus abondante pour produire l'hydrogène par électrolyse, d'autres pistes à partir de matière organique abondante sont explorées. Aujourd'hui, le vaporeformage du gaz naturel – le méthane – est la méthode la plus économique pour produire de l'hydrogène : exposé à de la vapeur d'eau très chaude, le gaz libère les atomes d'hydrogène qu'il contient, sous forme de dihydrogène. Néanmoins, parce que le méthane n'est pas une ressource renouvelable et que le processus rejette du dioxyde de carbone, il est préférable d'utiliser d'autres molécules organiques, par exemple celles issues de la biomasse.

Cette solution est neutre en carbone puisque la quantité de dioxyde de carbone produit correspond à celle captée par les plantes grâce à la photosynthèse. Elle pourrait contribuer à la production renouvelable d'hydrogène en couvrant dix pour cent des besoins nationaux en énergie primaire.

Le procédé le plus efficace est la pyrolyse à haute température, qui transforme la biomasse en gaz avec des rendements de l'ordre de 40 à 50 pour cent si la température atteint 1 200 à 1 400 °C (ou 900 à 1 000 °C en présence de catalyseurs spécifiques). Il libère du dihydrogène, du méthane, du dioxyde de carbone, mais aussi du monoxyde de carbone (CO), toxique et inhibiteur des catalyseurs des piles à combustible à membranes échangeuses de protons – dispositifs parmi les plus prometteurs pour convertir l'énergie contenue dans l'hydrogène en électricité à usage domestique ou dans les transports. Ce gaz doit donc être éliminé du mélange produit. On peut aussi utiliser le mélange tel quel, dans des piles à combustible fonctionnant à haute température, moins sensibles aux gaz polluants, ou le transformer en carburant liquide.

Par ailleurs, des processus de digestion de la biomasse par fermentation, produisant de l'hydrogène à température ambiante, sont à l'étude. On envisage aussi d'utiliser certains organismes photosynthétiques qui tirent une partie de leur énergie du soleil : la bactérie *Rhodobacter capsulatus*, par exemple, produit de l'hydrogène par fermentation « à la lumière » (photofermentation) de certains glucides issus de déchets de l'industrie agricole ou papetière. Il reste cependant à améliorer les rendements de décomposition de la cellulose et de la lignine en petites molécules (sucres, etc.), car ces deux polymères végétaux sont très résistants à l'hydrolyse. À terme, on rêve de domestiquer certaines algues pour leur faire produire de l'hydrogène par photosynthèse, à partir d'eau et d'énergie solaire, sans passer par la production de biomasse.

✔ SUR LE WEB

L'association française de l'hydrogène (AFH_2) : www.afh2.org

✔ BIBLIOGRAPHIE

L'hydrogène, carburant de l'après pétrole ? (collectif), Collection « IFP Energies Nouvelles Publications », Technip, à paraître.

P. Menanteau *et al.*, **Une analyse économique de la production d'hydrogène pour des usages transport à partir d'électricité éolienne,** *Revue de l'Énergie*, vol. 61, pp. 322-333, 2010.

P. Lucchese, **L'hydrogène est-il incontournable ?**, *Dossier Pour la Science*, n° 69, pp. 112-117, 2010.

A. Le Goff *et al.*, **From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H_2 production and uptake**, *Science*, vol. 326, pp. 1384-1387, 2009.

S. Ashley, **Voiture à hydrogène : la route sera longue,** *Pour la Science*, n° 330, pp. 46-52, 2005.

L'hydrogène, carburant de demain ?, *L'Actualité Chimique*, numéro spécial, décembre 2001.

jour, sera progressive. Mais des autoroutes de l'hydrogène se développent déjà, notamment en Californie ou en Norvège, avec des installations de production d'hydrogène de petite taille à proximité de stations-service réparties le long des voies de circulation. Ce ne sont là pour l'instant que des prototypes. Cependant, une infrastructure délocalisée de production d'hydrogène s'étend déjà, notamment dans le Nord de la France, la Belgique et les Pays-Bas, pour répondre à la demande croissante en hydrogène de l'industrie pour le raffinage des hydrocarbures ou la production d'engrais (l'hydrogène est utilisé pour la fabrication d'ammoniac, précurseur du nitrate d'ammonium).

La voiture à hydrogène : pas pour tout de suite

Concernant les transports, la route sera plus longue, mais de nombreux progrès ont été réalisés au cours des dernières années. Des piles à combustible et des réservoirs d'hydrogène, sous forme comprimée ou solide, sont aujourd'hui intégrés dans des automobiles de taille standard, alors qu'en 2002, ces deux composants occupaient le coffre et les places arrière d'un monospace. D'énormes progrès ont aussi été accomplis pour adapter ces technologies aux normes de sécurité les plus strictes.

Si les véhicules électriques dont on annonce la commercialisation immédiate stockent leur énergie au sein de batteries, l'option hydrogène et pile à combustible reste d'actualité pour optimiser l'autonomie de ces véhicules. Par exemple, le prototype *307CC FiSyPAC*, développé par la Société *Peugeot SA* en collaboration avec le CEA, incorpore une batterie lithium-ion de 13 kilowattheures et une pile à combustible de 23 kilowatts ; il assure une autonomie de 500 kilomètres.

L'hydrogène est donc un vecteur énergétique prometteur. En permettant de stocker 33,3 kilowattheures d'énergie par kilogramme, il dépasse de plusieurs ordres de grandeur les matériaux des meilleures batteries au lithium. Rappelons aussi que, contrairement à aujourd'hui, le modèle énergétique à venir ne reposera pas sur une unique technologie. Dans le bouquet énergétique de l'après-pétrole, l'hydrogène sera un vecteur parmi d'autres, permettant par exemple le stockage des énergies solaire et éolienne et régulant ainsi l'approvisionnement en électricité.

Ainsi, peu à peu, l'hydrogène s'intègre dans le nouveau panorama des ressources énergétiques qui seront exploitées dans l'« ère de l'après-pétrole ». S'éclairer à l'hydrogène, rouler à l'hydrogène, ne sont sans doute plus hors de portée. On peut espérer que les progrès tant en recherche fondamentale qu'en développement en feront dès 2050 une solution énergétique incontournable. ■

© Pour la Science - n° 405 - Juillet 2011