

Vers une production durable d'hydrogène

Publié le vendredi 25 octobre 2013

Voir en ligne : <https://www.france-science.org/Vers-une-production-durable-d.html>

Le dihydrogène, communément appelé hydrogène, est perçu par de nombreux chercheurs, environnementalistes et certains hommes politiques comme le carburant du futur pour la production d'électricité car celui-ci cumulerait les avantages d'être renouvelable, non polluant et stockable. Dans cette configuration, la création d'électricité est réalisée par l'intermédiaire d'une pile à combustible dans laquelle des réactions électrochimiques d'oxydoréduction du (di)hydrogène et du (di)oxygène (ou d'air) produisent électricité, vapeur d'eau et chaleur, et surtout aucune émission polluante (ou très peu selon la qualité de la source d'hydrogène). Par exemple, l'utilisation de piles à combustible à hydrogène dans les véhicules électriques pourrait simplement révolutionner l'industrie automobile et modifier la vision populaire négative du transport de particuliers.

Malheureusement, l'hydrogène n'est pas une source directe d'énergie ; il doit d'abord être produit et de nombreux laboratoires de recherche se penchent sur la question : comment produire de l'hydrogène dans le cadre d'une utilisation commerciale, c'est-à-dire à grande échelle, avec une forte productivité, un faible coût de revient et de manière durable ? Actuellement, les méthodes de production de l'hydrogène sont chères, peu efficaces et impactent négativement l'environnement. Ainsi, 95% de la production est réalisée à partir de combustibles fossiles, par reformage. Dans cette réaction chimique, l'hydrocarbure libère une partie de son hydrogène sous l'action de la chaleur, mais libère également du dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre.

Parmi les méthodes alternatives, l'électrolyse de l'eau semble la solution la plus écologique. Cette méthode permet, grâce à l'utilisation d'un courant électrique, de décomposer l'eau (H₂O) en ses constituants moléculaires de base, c'est à dire l'hydrogène (H₂) et l'oxygène (O₂). Cependant, cette réaction de dissociation requiert un apport d'énergie qui, si l'on veut préserver l'intérêt écologique de la pile à combustible à hydrogène, devrait provenir d'une source d'énergie propre.

Nous nous proposons ici de présenter plusieurs études récemment publiées sur la production "propre" d'hydrogène, réalisées sur le territoire américain.

1. Production d'hydrogène à partir de l'énergie solaire

La production d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau via l'utilisation d'énergie solaire est une approche qui suscite beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique. En effet, la conception de cellules solaires productrices d'hydrogène permettrait de stocker l'énergie solaire et ainsi de palier le problème lié à l'intermittence de cette source d'énergie. Ce serait un moyen d'envisager un mode de production durable de l'hydrogène, dont la capacité à être stocké permettra une souplesse d'utilisation remarquable.

1.1. Photosynthèse artificielle

Le processus de photosynthèse est une voie de biosynthèse qui permet aux plantes vertes de créer des hydrates de carbone (glucose), molécules riches en énergie, dont elles se nourrissent par la suite. Au cours de la réaction de photosynthèse, les plantes utilisent l'énergie solaire afin de décomposer les molécules d'eau en oxygène moléculaire, protons et électrons libres. L'oxygène est alors relâché dans l'air tandis que les protons et électrons libres sont utilisés par la plante pour convertir le dioxyde de carbone de l'atmosphère en glucose, plus généralement appelé sucre par abus de langage.

Actuellement, les chercheurs s'inspirent de ce phénomène pour créer des systèmes de photosynthèse artificielle capables de synthétiser de l'hydrogène à partir de feuilles "bioniques" basées sur la technologie des cellules photoélectrochimiques. Ce mécanisme de synthèse ne nécessiterait alors rien d'autre que du soleil, de l'eau et le dioxyde de carbone de l'atmosphère, et générerait uniquement de l'hydrogène et de l'oxygène

gazeux sans autres sous-produits nocifs pour l'environnement.

Ces cellules photoélectrochimiques sont composées principalement d'une photoélectrode semiconductrice qui absorbe les photons (la lumière) et les convertit en électrons énergétiques. Ces électrons sont alors utilisés pour catalyser les réactions chimiques par lesquelles l'eau est séparée en hydrogène et oxygène gazeux. La meilleure cellule réalisée à ce jour a une efficacité de 12,5%, mais son coût est très élevé, et elle présente par ailleurs des problèmes de stabilité. De plus, les études montrent que les semi-conducteurs qui fonctionnent le mieux pour ces cellules s'avèrent être aussi les plus susceptibles à la corrosion par les électrolytes de la cellule. De récents travaux proposent de nouveaux moyens pour améliorer les dispositifs de photosynthèse artificielle.

i. Des dispositifs modulaires qui cumulent les atouts d'efficacité et de stabilité

Des chercheurs du NIST ont utilisé des techniques d'observation permettant de suivre simultanément le courant photoélectrique et la vitesse des réactions chimiques au sein de leurs cellules, à l'échelle micrométrique. A partir de ces observations, ils ont ainsi pu concevoir une cellule photoélectrochimique à base de silicium, à la fois efficace et stable [1].

Cette cellule est constituée d'un semi-conducteur de silicium sur lequel est déposée une fine couche parfaitement uniforme d'un isolant : le dioxyde de silicium. Cette couche permet de protéger le semi-conducteur de l'électrolyte dans lequel il baigne, mais celle-ci demeure suffisamment fine pour permettre le passage des photons. Des rangées de fines électrodes conductrices sont alors disposées sur la couche isolante. Ces électrodes sont fabriquées à partir de titane, et sont couvertes d'une couche de platine. Ainsi, lorsque le soleil éclaire la cellule, des électrons sont photo-générés à l'intérieur du semi-conducteur. Ces électrons se déplacent dans le matériau jusqu'à rejoindre les électrodes au travers de la couche isolante. Au niveau des électrodes, le platine permet de catalyser la réaction de production d'hydrogène à partir de l'électrolyte riche en eau.

De façon assez similaire, des chercheurs du Laboratoire Berkeley, en Californie, ont récemment présenté une cellule, dans laquelle le semi-conducteur est stabilisé et protégé par une fine couche, cette fois de polymère "vinylpyridine" [2]. Le semi-conducteur utilisé est constitué de phosphore de gallium (GaP), et présente l'intérêt d'absorber les photons dans le domaine visible de la lumière, permettant ainsi de récolter un grand nombre de photons solaires et par conséquent d'améliorer le rendement de la cellule. En effet, contrairement aux cellules classiques semi-conductrices qui n'absorbent que dans l'ultra-violet, les cellules de phosphore de gallium permettent d'obtenir des courants bien plus importants et plus rapidement. Par ailleurs, la couche polymère est traitée chimiquement par un catalyseur à base de cobalt permettant de stimuler la réaction de production d'hydrogène.

Ainsi dans les deux études présentées ci-dessus, les deux étapes nécessaires à la production de l'hydrogène - absorption de l'énergie solaire et réaction de production d'hydrogène - sont réalisées au sein d'un même matériau, permettant ainsi de s'affranchir des problèmes de stabilité. De plus, l'aspect modulaire de ces méthodes permet de modifier indépendamment le semi-conducteur qui absorbe la lumière, le matériau de liaison qui protège et stabilise l'absorbeur, et le catalyseur. Le concept peut donc être utilisé avec de nouveaux catalyseurs et nouveaux matériaux semi-conducteurs, encore à l'étude.

ii. Vers des catalyseurs moins chers

Toutes les technologies de la production d'hydrogène à partir de la lumière reposent et dépendent fortement du catalyseur choisi pour stimuler les réactions de décomposition de l'eau. Ainsi un grand nombre d'études dans ce domaine consiste à trouver des catalyseurs toujours plus performants et les moins chers possibles. Ces études s'intéressent aux structures atomiques de divers composés, dans le but d'obtenir le meilleur compromis entre une bonne réactivité, une durabilité suffisante et une synthèse réalisable à l'échelle industrielle, le tout à un prix raisonnable. Jusqu'ici, le platine a démontré d'excellentes performances mais ce métal, rare et cher, n'autorise pas le développement de cette technologie à grande échelle.

Nouveau nano-catalyseur réalisé à l'Université de l'Etat de Pennsylvanie

Récemment, des chercheurs de l'Université de l'Etat de Pennsylvanie ont présenté un nouveau catalyseur qui pourrait être utilisé à grande échelle [3]. Celui-ci est nanostructuré, et composé de nickel et de phosphore, deux éléments présents abondamment sur la planète donc peu chers. Ces nanoparticules de phosphore de nickel (Ni₂P) ont été élaborées à partir de sels métalliques disponibles sur le marché, dissous dans divers solvants et autres additifs. Les nanoparticules ainsi créées sont quasi-sphériques et présentent une configuration cristallographique avantageuse pour catalyser la réaction chimique de production d'hydrogène.

La stabilité et l'activité électrocatalytique des nanoparticules de Ni₂P ont été étudiées par "*Hydrogen Evolution Reaction* (HER)" en milieu acide. Les résultats d'HER montrent une excellente activité électrocatalytique des nanoparticules, supérieure à la plupart des métaux ordinaires (non-nobles) connus. Leur découverte ouvre la voie à la recherche d'autres nano-catalyseurs, que l'on pourra utiliser à l'échelle industrielle.

iii. Un pas de plus vers une commercialisation

Le programme de recherche du Dr. Syed Mubeen Hussaini de l'Université de Californie Santa Barbara sur les cellules de photosynthèse artificielle a fait récemment des percées technologiques importantes. Ce programme est subventionné par l'entreprise HyperSolar Inc. L'entreprise désire à terme pouvoir produire des cellules capables de produire un voltage en circuit ouvert suffisant pour permettre l'électrolyse de l'eau [4].

Théoriquement, le voltage minimal nécessaire est de 1,23 volts mais en pratique il faut compter 1,5 volts. A titre de comparaison, les cellules solaires à base de silicium qui sont les plus abondamment utilisées mais chères, produisent un voltage de 0,7 volt. Au mois d'août 2013, l'entreprise et son partenaire universitaire ont annoncé avoir atteint 1,0 volt, un progrès remarquable par rapport aux voltages obtenus précédemment, qui étaient de 0,2 volt en janvier 2013 puis de 0,7 volt en mai 2013. Les scientifiques espèrent ainsi atteindre rapidement l'objectif de 1,5 volts.

Le développement de la technologie "HyperSolar" se distingue d'autres recherches du fait que seuls des matériaux semi-conducteurs peu chers et des procédés chimiques simples basés sur des réactions entre solutions sont utilisés. Il s'agit ainsi d'une approche réalisée dans une optique de commercialisation à grande échelle.

1.2. Production directe à partir de la biomasse

Certaines bactéries et micro-algues semblent avoir la capacité de produire de l'hydrogène sous l'action de la lumière. Ainsi, la biomasse - ensemble des matières organiques d'origine végétale, animale ou fongique - pourrait représenter une source importante pour la production d'hydrogène.

C'est le cas par exemple d'anciens micro-organismes qui vivent dans les déserts de sel tels que le "*Devil's Golf Course*" de la Vallée de la Mort à l'est de la Californie. Des chercheurs du Laboratoire National d'Argonne ont découvert que ces micro-organismes contenaient dans leur membrane une protéine, la bactériorhodopsine (bR) qui agit comme une "pompe à protons" sous l'action de la lumière du soleil [5]. Ces chercheurs ont ainsi réalisé un nano-catalyseur constitué d'une matrice de dioxyde de titane TiO₂ sur laquelle sont déposées des protéines de bR et des nanoparticules de platine grâce à une méthode de photodéposition. Sous l'action de la lumière solaire, la protéine bR fournit des protons qui se combinent avec des électrons libres localisés sur des sites du platine répandus sur la matrice de TiO₂. Cette photocatalyse hybride bio-assistée présente de meilleures performances que tout système similaire pour la production d'hydrogène. Ainsi, la technique serait idéale pour la production d'énergie "verte" à partir de sources quasi-inépuisables : l'eau et la lumière.

1.3. Un réacteur thermique solaire pour la production d'hydrogène

Une équipe de l'Université du Colorado à Boulder, a récemment développé une nouvelle technologie de production d'hydrogène [6]. Son principe consiste à concentrer la lumière du soleil - à la manière d'un four solaire - reçue par un large réseau de miroirs en un point localisé en haut d'une tour de plusieurs dizaines de mètres de hauteur. La tour accumule l'énergie calorifique des rayons solaires, si bien que les températures au point de convergence peuvent monter jusqu'à 1350 °C.

La chaleur produite est alors acheminée à un réacteur à base d'oxydes métalliques (de formule MO_x, où M

représente le métal Fe, Co ou Al) qui, sous l'effet des hautes températures, perdent de leurs atomes d'oxygène. Les oxydes métalliques résultant ont ainsi une déficience en oxygène (MO_x-) et naturellement ceux-ci vont vouloir capturer l'oxygène environnant afin de retrouver leur composition initiale. Les chercheurs de l'université du Colorado ont eu alors l'idée d'introduire dans le réacteur de la vapeur d'eau obtenue grâce à la chaleur emmagasinée par la tour : les molécules d'oxygène de la vapeur sont alors absorbées à la surface des oxydes métalliques, libérant des molécules d'hydrogène que l'on peut alors récupérer.

Le point fort de cette méthode tient à ce que toutes les réactions chimiques se passent à la même température, tout le processus étant contrôlé par la simple ouverture ou fermeture de la valve de vapeur. Ceci est en contraste avec la théorie conventionnelle qui pronostique un procédé en deux étapes, avec dans un premier temps le chauffage des oxydes métalliques afin de libérer l'oxygène, puis dans un deuxième temps le refroidissement du réacteur pour permettre l'injection de vapeur et la ré-oxydation des composés, laquelle permet la production de gaz hydrogène. Les approches les plus conventionnelles nécessitent ainsi la maîtrise, à la fois de la transition de température du réacteur de l'état chaud à l'état froid, ainsi que la maîtrise de l'injection de vapeur dans le système. L'avantage de cette nouvelle technologie réside également dans le fait que la quantité d'hydrogène produite dépend entièrement de la quantité d'oxyde métalliques et de la quantité de vapeur introduite dans le réacteur.

Cependant, pour que cette technologie permette une production de masse de gaz hydrogène, l'équipe de Boulder prévoit d'une part la nécessité de revoir le design de la tour pour permettre en particulier d'accroître la quantité d'oxyde métalliques dans la tour mais également la nécessité d'avoir plusieurs tours afin de compenser le nombre limité d'heures d'utilisation (durant la journée). Ainsi, la commercialisation d'une telle installation prendra encore plusieurs années de développement. L'actuelle disponibilité de gaz naturel à bas prix n'encourage pas la mise en place de tels projets.

2. Production d'hydrogène sans lumière, chaleur, ni électricité !

La production d'hydrogène à partir de nanoparticules de métaux, tels que l'aluminium, est bien documentée dans la littérature et on peut même trouver un brevet déposé par l'Université de Dayton sur la "création de gaz d'hydrogène à partir de nanoparticules d'aluminium et eau à température ambiante." Or, des chercheurs de l'Université de Buffalo ont décrit des expériences très similaires de production d'hydrogène mais à partir de nanoparticules de silicium, un composé semi-conducteur, et de l'eau [7]. Leurs expériences montrent que les nanoparticules sphérique de silicium, d'une taille de l'ordre de 10 nm de diamètre, réagissent spontanément avec de l'eau pour produire de l'acide silicique, un sous-produit non toxique et de l'hydrogène gazeux. Ainsi, la réaction ne nécessite ni lumière, ni chaleur ou électricité.

Ils ont également pu constater que le rendement de la réaction augmente inversement avec la taille des particules : la production d'hydrogène est de l'ordre de 150 fois plus rapide dans le cas des nanoparticules de taille de 10 nm qu'avec des particules de silicium d'environ 100 nm de diamètre, et 1000 fois plus rapide que pour le silicium en volume. Ce phénomène est expliqué par les chercheurs en termes d'effets de surface : quand les particules larges réagissent, celles-ci forment des structures non sphériques dont les surfaces sont moins prompt à réagir avec l'eau, et de façon moins uniforme, que les surfaces des plus petites particules généralement sphériques. Les chercheurs ont également pu vérifier que l'hydrogène produit était relativement pur en le testant avec succès dans une petite pile à combustible alimentant un ventilateur.

En conclusion, le silicium serait plus efficace pour la séparation de l'eau que la plupart des matériaux habituellement choisis. La technologie, si elle venait à se développer, pourrait permettre de produire de l'hydrogène à la demande, simplement par ajout d'eau. Cependant, la production des nanoparticules de silicium est couteuse, car elle nécessite un important apport d'énergie et de ressources. Aussi, les applications envisagées sont pour l'instant limitées aux sources d'énergie portables, dans des situations où l'aspect portatif importe plus que l'aspect économique, dans le cadre d'opérations militaires par exemple.

3. Production d'hydrogène écologique à partir des gaz naturels

Dans sa quête pour concevoir des catalyseurs pour piles à combustible peu sensibles au monoxyde de carbone (CO) - une impureté communément trouvée dans l'hydrogène produit à partir des carburants fossiles - des chercheurs du Laboratoire National Brookhaven (LNB) au sein du Département de l'Energie américain

ont mis au point une nanoparticule biphasée qui non seulement répond à leur problématique initiale mais également présente de bonnes performances pour la production d'hydrogène [8].

Au sein des piles à combustibles, le rôle du catalyseur est d'accélérer la réaction chimique par laquelle les molécules d'hydrogène se recombinent avec de l'oxygène pour former de l'eau tout en libérant de la chaleur et de l'électricité. Le platine est connu pour être un catalyseur très performant ; cependant, il est rare sur Terre et extrêmement cher (17.500 euros/kg) limitant son utilisation à grande échelle. De plus, le platine est sensible aux impuretés telles que le CO, ce qui détériore alors les performances de la pile. Le ruthénium, un métal peu cher et peu sensible au CO, pourrait également servir en tant que catalyseur, ses performances catalytiques étant tout à fait acceptables. Toutefois celui-ci a tendance à se dissoudre lors du démarrage et de l'arrêt de la pile entraînant une dégradation des performances de la pile avec le temps.

L'alternative proposée par les chercheurs du LNB aux catalyseurs de platine pur ou de ruthénium pur a été de combiner les avantages du platine avec ceux du ruthénium. Pour cela, ils ont enveloppé des nanoparticules de ruthénium d'une fine couche de platine d'un ou deux atomes d'épaisseur. Les nanoparticules biphasées ainsi obtenues sont alors tolérantes au monoxyde de carbone, résistantes à la dissolution, et relativement bon marché.

Cette alternative n'est pas nouvelle en soi : cependant les études des propriétés de surface de cette configuration "cœur/coquille", montraient jusqu'alors une variation importante des propriétés de la surface, due à une structure cristalline du ruthénium imparfaite. L'équipe de Brookhaven a pu montrer que les problèmes structuraux du ruthénium étaient dus à de la diffusion intercouche via des défauts cristallins, un problème que les chercheurs savent gérer. Ainsi, en éliminant l'ensemble des défauts de structure dans les nanoparticules de ruthénium avant d'ajouter la couche de platine, ils ont réussi à préserver la structure atomique discrète de chaque élément. L'étape de stabilisation du ruthénium est simple dans sa mise en oeuvre et bon marché, promettant une reproductibilité et une utilisation à grande échelle aisée.

Le LNB s'est rapproché d'une entreprise spécialisée dans la production d'hydrogène, *Proton Onsite*, afin de tester la faisabilité d'un déploiement de cette nouvelle technologie dans la production de systèmes d'électrolyse d'eau. Le catalyseur contenant 98% moins de platine que les catalyseurs classiques, ce procédé pourrait bénéficier d'un avantage compétitif décisif.

Sources :

- [1] Article "H₂ evolution at Si-based metal-insulator-semiconductor photoelectrodes enhanced by inversion channel charge collection and H spillover", D. V. Esposito et al., Nature Materials, Mai 2013 : <http://www.nature.com/nmat/journal/v12/n6/abs/nmat3626.html>
- [2] Article "Photofunctional Construct That Interfaces Molecular Cobalt-Based Catalysts for H₂ Production to a Visible-Light-Absorbing Semiconductor", A. Krawicz et al., J.A.C.S. , Juillet 2013 : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja404158r>
- [3] Article "Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction", E. J. Popczun et al., J.A.C.S. , Juin 2013 : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja403440e>
- [4] Site officiel de l'entreprise Hypersolar :
 - * <http://www.hypersolar.com/>
 - * <http://www.hypersolar.com/news.php>
- [5] Article "High-Performance Bioassisted Nanophotocatalyst for Hydrogen Production", S. Balasubramanian et al., Nano Letters , Juin 2013 : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl4016655>
- [6] Article "Efficient Generation of H₂ by Splitting Water with an Isothermal Redox Cycle", C. L. Muhich et al., Science, Août 2013 : <http://www.sciencemag.org/content/341/6145/540.short>
- [7] Article "On-Demand Hydrogen Generation using Nanosilicon : Splitting Water without Light, Heat, or Electricity", F. Erogbogbo et al, M. T. Swihart et al, Nano Letters, Janvier 2013 : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl304680w>
- [8] Article "Ordered bilayer ruthenium-platinum core-shell nanoparticles as carbon monoxide-tolerant fuel cell catalysts", Y-C. Hsieh et al., Nature Communications, Septembre 2013 : <http://www.nature.com/ncomms/2013/130918/ncomms3466/full/ncomms3466.html>

Rédacteurs :

- Catherine Marais, Attachée scientifique adjointe, deputy-phys.mst@consulfrance-houston.org
- Christian Turquat, Attaché scientifique, attache-phys.mst@consulfrance-houston.org ;
- Retrouvez toutes nos activités sur <http://france-science.org>.