



COLLÈGE  
DE FRANCE  
—1530—

# Hydrogène et autres carburants solaires du futur Du soleil, de l'eau et des catalyseurs

**Marc Fontecave**

*Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, Université Joseph Fourier, CNRS, CEA/DSV/iRTSV  
CEA-Grenoble 17 rue des martyrs 38054 Grenoble cedex 9, France  
mfontecave@cea.fr; Phone: (0033)438789103 ; Fax: (0033)438789124*

*Collège de France, 11 Place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05*

# **L'hydrogène et autres « carburants solaires » du futur**

- Le contexte énergétique mondial général

- Le soleil

- Les biocarburants

- L'hydrogène, carburant du futur ?

## Rappel de quelques unités physiques

**Mega (M) =  $10^6$**

**Giga (G) =  $10^9$**

**Tera (T) =  $10^{12}$**

**1 joule (J) = 1 newton (N) x 1 mètre (m)**

**1 watt (W) = 1 J/seconde**

**1 kilowatt-heure (Wh) =  $3,6 \cdot 10^6$  J = 0,0036 GJ**

**1 tonne d'équivalent pétrole (tep) = 11628 kWh = 41,8 GJ = 7,33 barils de pétrole**

**1 baril de pétrole = 159 litres = 5,6 GJ = 1580 kWh**



Power

1  
1 W

$10^3$   
1 kW

$10^6$   
1 MW

$10^9$   
1 GW

$10^{12}$   
1 TW

Energy

1 J =

1 W for 1 s

**Consommation  
électrique (~10%)  
(1000 centrales nucléaires  
430 actuellement)**

# Contexte:

## Société et science au XXI<sup>e</sup> siècle: L'ENERGIE!!!

### Doublement de la demande énergétique en 40-50 ans ?

(de 13 à 26 TW) ( $1 \text{ TW} = 10^{12} \text{ W}$ ;  $1 \text{ W} = 1 \text{ J.s}^{-1}$ )

base croissance économique moyenne 1.6% et 2 kW/pers-vie-5000 GJ (US 10 kW/pers-vie)

-accroissement de la population mondiale

(d'ici 2050 de 6 à 9/10 milliards d'habitants)

-croissance des pays émergents (Chine et Inde)

### Epuisement des réserves carbonées fossiles ? (pétrole, gaz, charbon)

( à l'échelle mondiale 80% des sources primaires d'énergie)

**charbon**: 2000 ans; **gaz**: 200-600 ans; **pétrole**: 50-150 ans.

procédés « gas-to-liquids » et « coal-to-liquids » (40-60\$/baril)

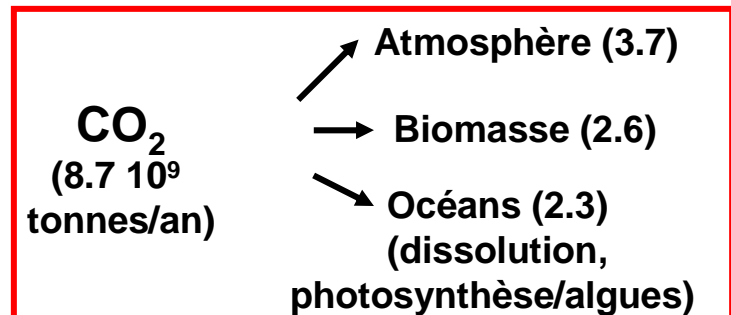
**Uranium** (neutrons lents): 100 ans, (neutrons rapides-Phénix): > 1000 ans).

### Limitation des émissions des gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>)?

(tendance: 380 en 2008 ; >550 ppm en 2035)

- combustion des énergies fossiles

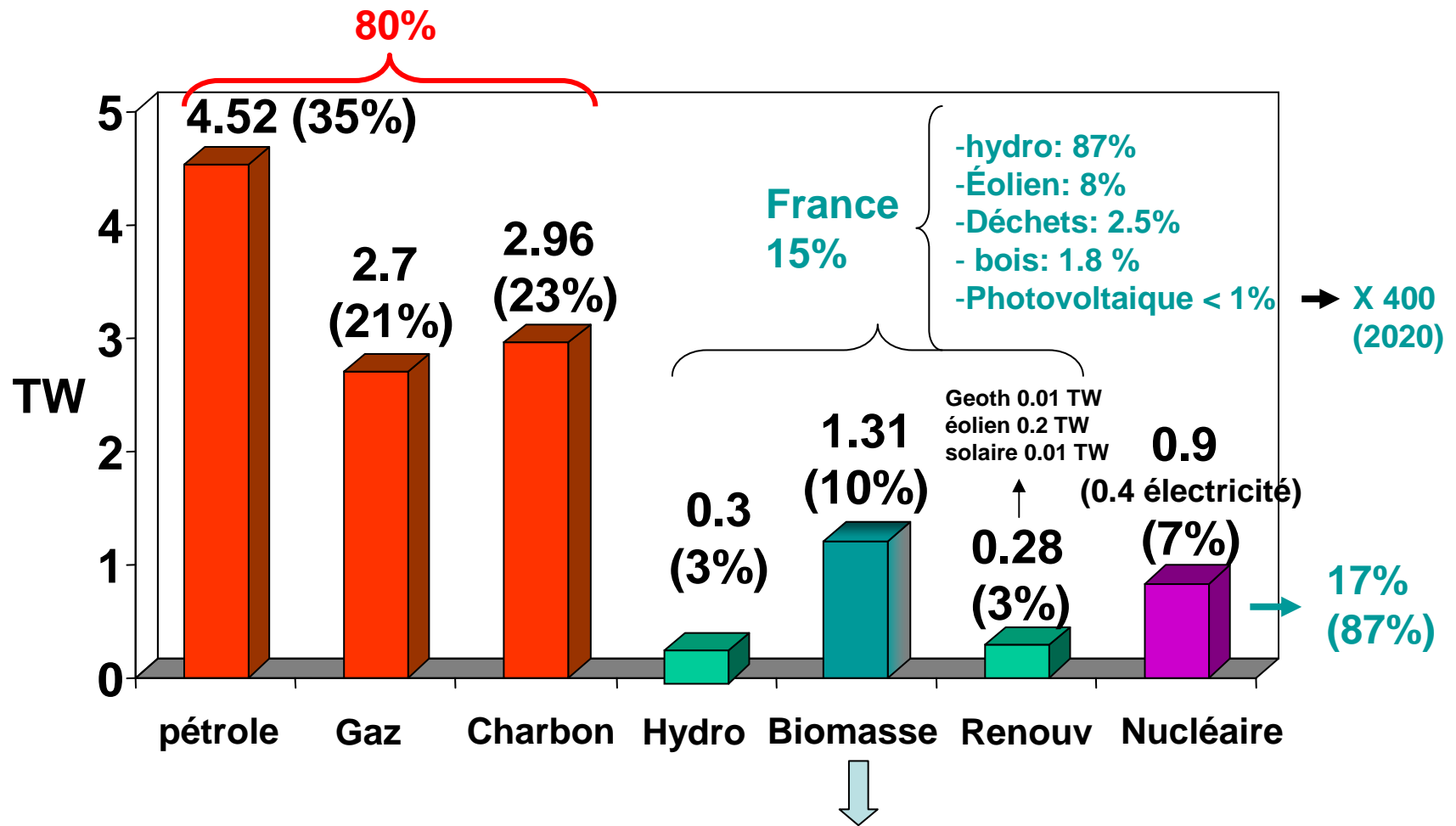
- déforestation (Amazonie)



# Consommation globale d'énergie

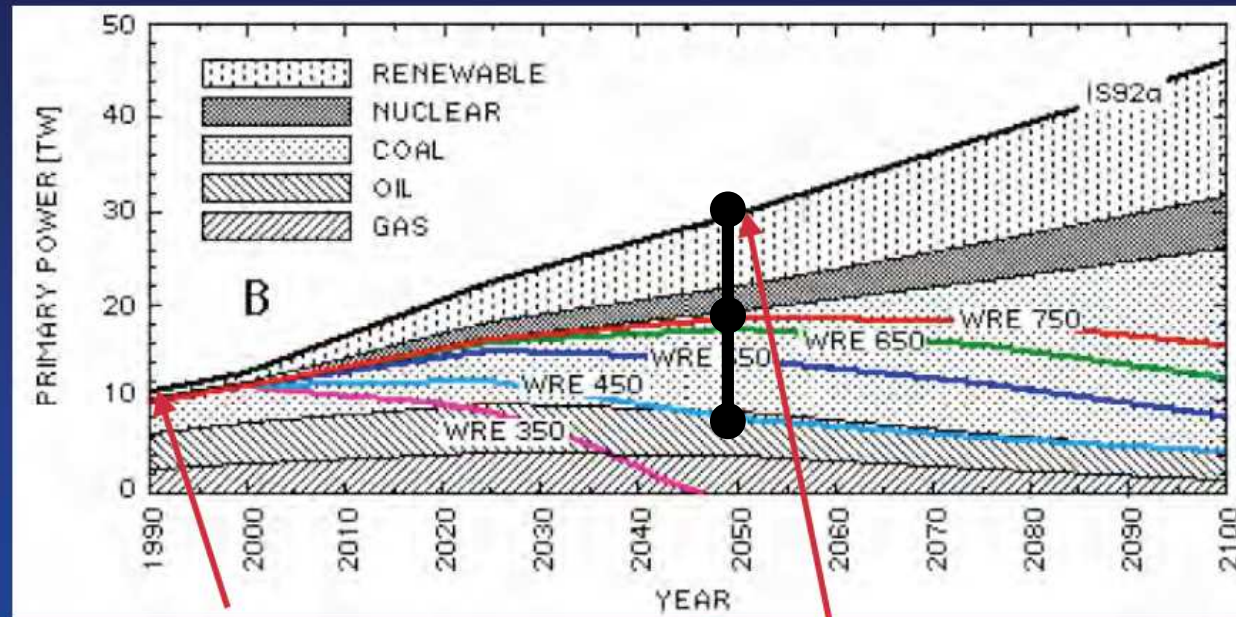
(Total 13.5 TW) TW:  $10^{12}$  W

(4.5 TW consommés pour générer 1.5 TW d'électricité)



**Biomasse:** 35% de l'énergie dans les pays en voie de dvlpt/ 3 milliards de personnes/ 95% combustion  
3 % en Europe

## Part des énergies « sans carbone » vs ppm CO<sub>2</sub> atmosphérique



**1990: 12 TW 2050: 28 TW**

**750 ppm CO<sub>2</sub> avec 10 TW d'énergie décarbonée (« business as usual »)!!**  
**450 ppm (+ 2°C) demande 20 TW (10 + 10)!!**

-Nucléaire ? 10000 centrales ! (1 tous les 2 jours pendant 50 ans); 430 aujourd'hui

-Séquestration du CO<sub>2</sub>? (océans; réservoirs géologiques; carbonates)

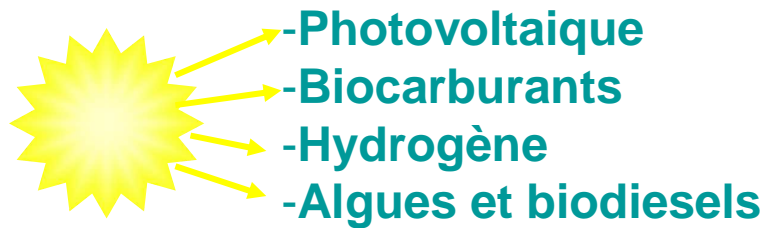
-Energies renouvelables sans carbone ? (hydroélectricité; géothermie; courants et marées; Énergie éolienne; biomasse; solaire) **Des investissements colossaux !!**

**-Le contexte énergétique mondial général**

**-Le soleil**

**-Les biocarburants**

**-L'hydrogène, carburant du futur ?**

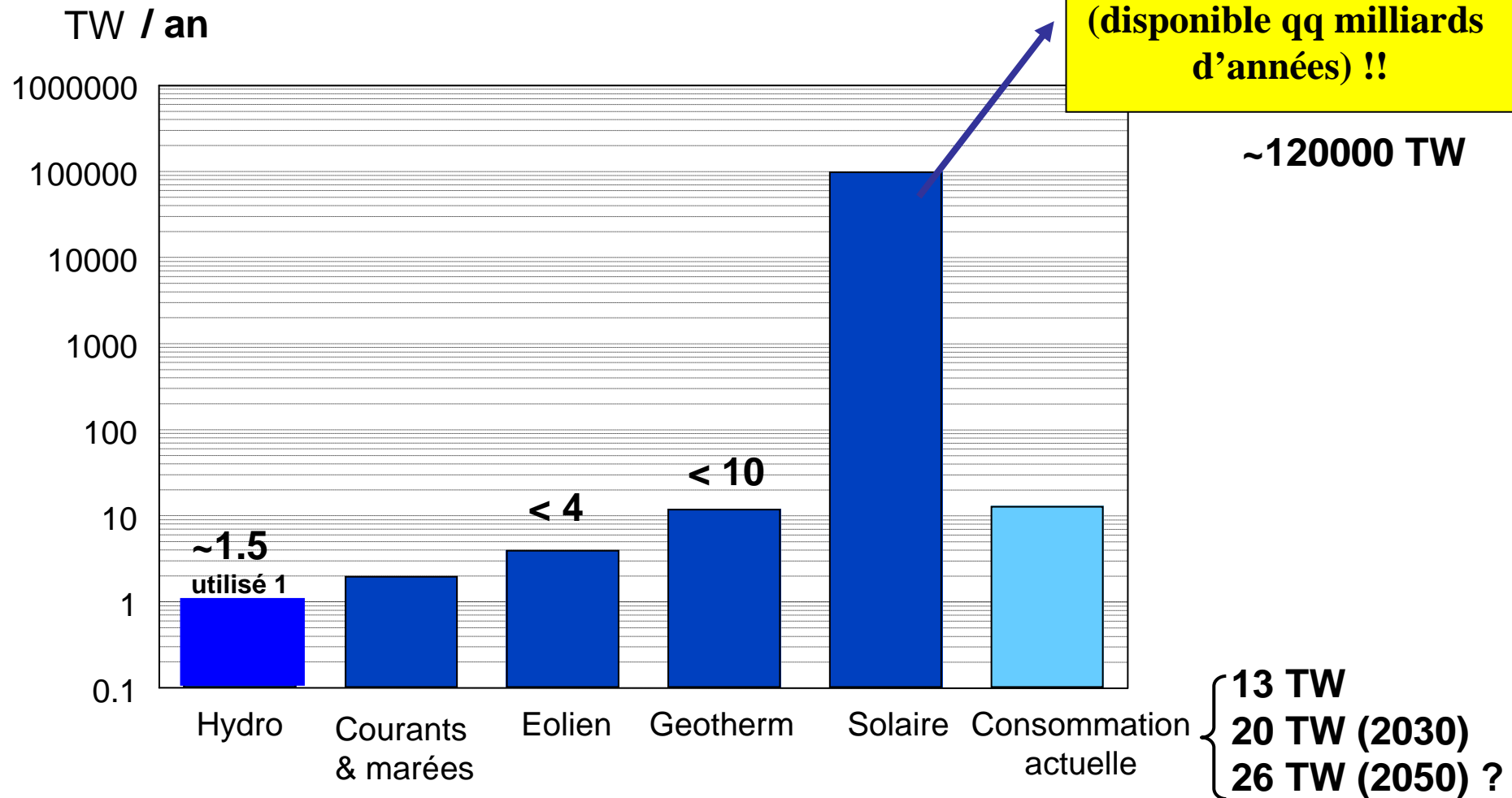




# Potentiel des sources d'énergie renouvelables

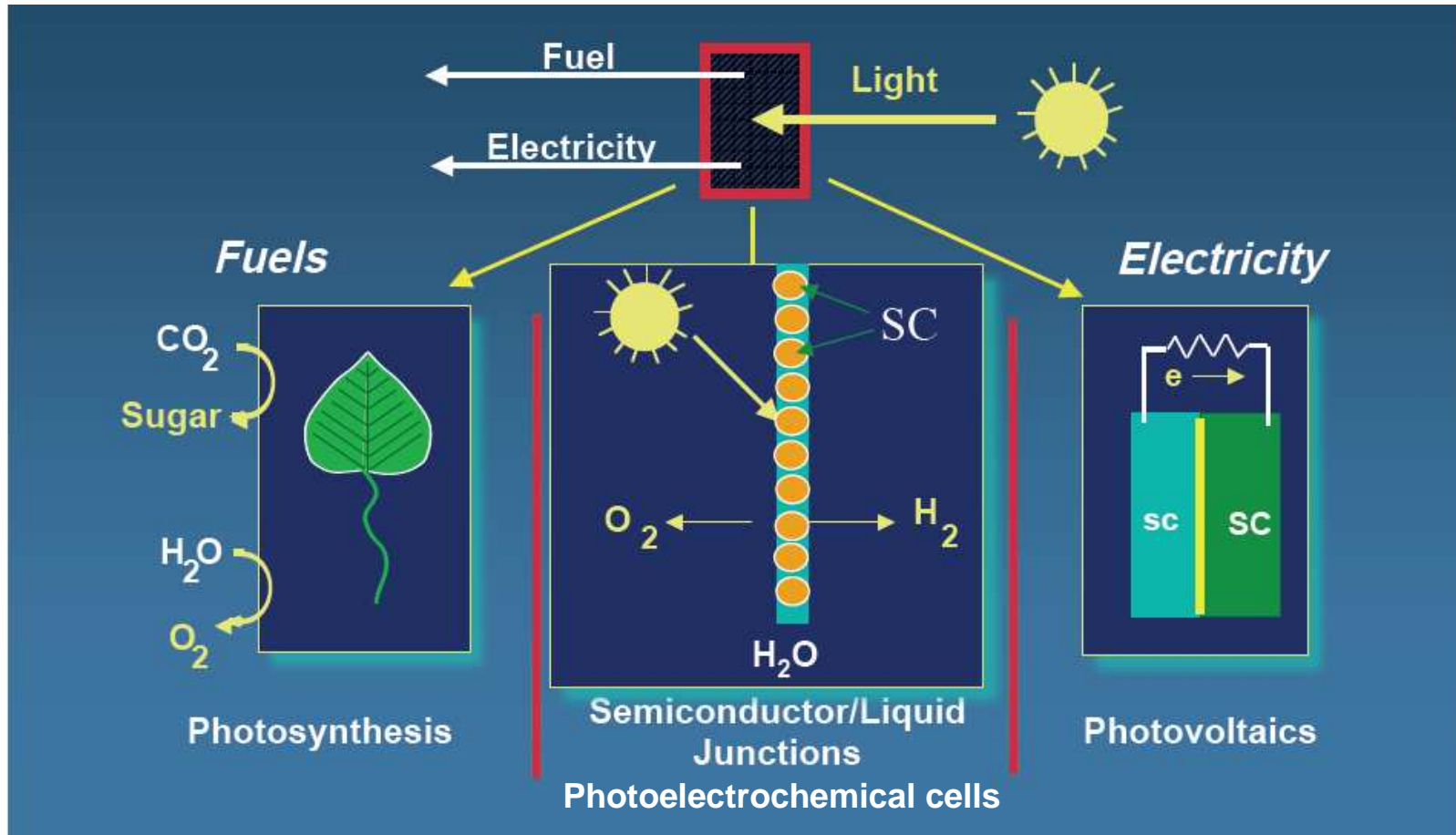
Énergie solaire:  
 $3 \times 10^{24}$  joules/an

> 10000 x consommation mondiale  
(disponible qq milliards d'années) !!



**Biomasse:** ~ 5 TW ( 20 TW correspond à 30 % de la surface cultivable) !

# Conversion de l' énergie solaire en carburants et électricité

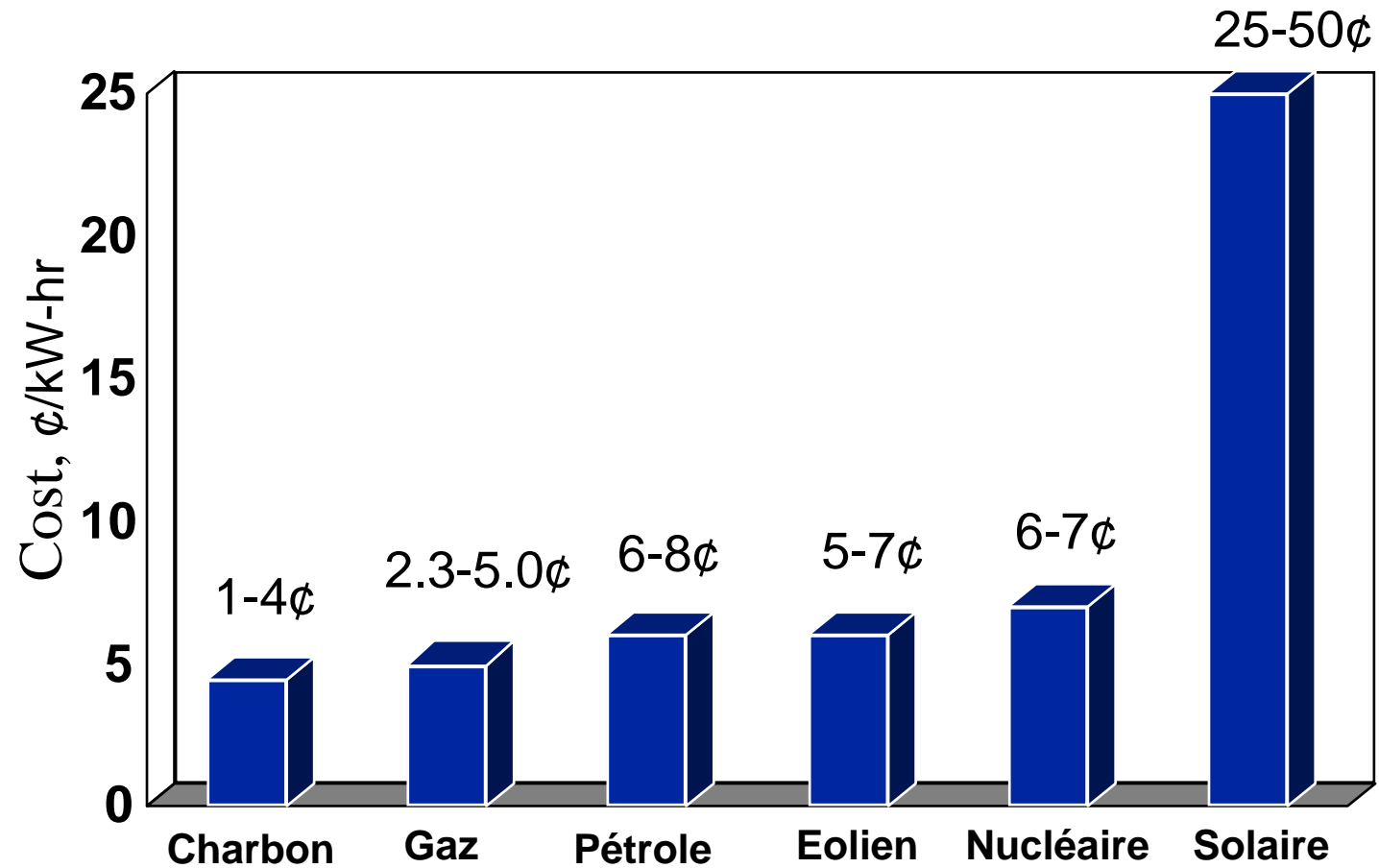


**BIOMASSE**  
carburant

**HYDROGENE**  
carburant

**PHOTOVOLTAIQUE**  
électricité

# Coût de Production de l'Electricité



Courtesy of Nate Lewis, Caltech

# Soleil: la source d'énergie !



Conversion de l'énergie solaire  
en énergie **électrique**

>100000 TW

**Photovoltaïque**  
(diminuer le coût d'un facteur 10)



Energie mondiale:  
PV (eff: 10%)  
sur 0.1% de la surface terrestre

13 TW  
20 TW (2030)  
26 TW (2050) ?

~160,000 km<sup>2</sup> (1,7% de la surface) de panneaux  
photovoltaïques (efficacité 10%)  
satisfont la demande énergétique des USA (3.3 TW)

# Soleil: la source d'énergie !



>100000 TW



Photovoltaïque

Conversion de l'énergie solaire  
en énergie **électrique**

**Diminuer le coût  
d'un facteur 10**

Coût (5-7€/W; 20-60 c€/kWh):

-10 % SC (Si,..)

->40% module

->40% installation



**94%**  
(60-200 W/m<sup>2</sup>)

- Si monocristallin (25%)
- Si polycristallin (15-20%)
- Si amorphe (5-10%)
- CdTe
- Cu(In)GaSe<sub>2</sub> (20%)
- Polymère organique (5%)
- DSSC (10%)

**2005: 1,5 GW**

**2010: 6 GW**

**2030: 300 GW**

**2065: 1,5-2 TW ?**

$\eta$  = puissance électrique/puissance solaire radiative

# Soleil: la source d'énergie ! Mais comment la stocker ? (nuits, nuages,...)



>100000 TW



Photovoltaïque



## Batteries

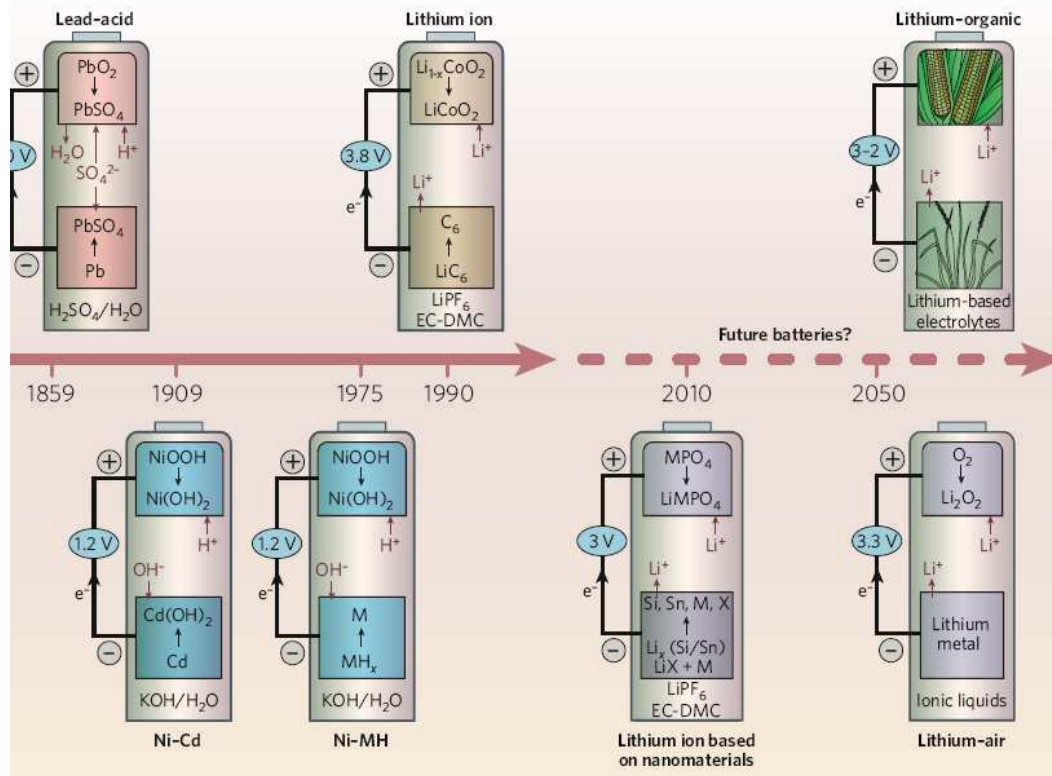
Densités énergétiques

Batteries 0.5 MJ/kg

Air comprimé 0.5 MJ/kg

Carburants liquides 50 MJ/kg

Hydrogène: 120 MJ/kg



## Batteries Lithium-ion

- Capacité de stockage d'énergie
- Ressources en Li (50% Bolivie)
- Bilan carbone (70 kg  $CO_2$ /kWh)
- Coût Li (6000\$/tonne; 350 en 2003)
- Ressources en Li (10-50 Mt)
- 230000 Mt dans l'eau de mer

M. Armand, JM Tarascon  
Nature 2009

**12 mai**

Cours : **Nouveaux développements vers la (photo)oxydation de l'eau en oxygène**

Séminaire : Fabrice Odobel, Directeur de Recherches CNRS, Nantes

**Quand les cellules photovoltaïques imitent les plantes : production d'électricité par sensibilisation d'oxydes métalliques semi-conducteurs**

**19 mai**

Cours : **Des catalyseurs moléculaires à des matériaux d'électrodes**

Séminaire : Daniel Lincot, Directeur de Recherches au CNRS, Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque (IRDEP), Chatou

**Chimie et conversion photovoltaïque de l'énergie solaire**

**-Le contexte énergétique mondial général**

**-Le soleil**

**-Les biocarburants**

**-L'hydrogène, carburant du futur ?**



Séminaire : Gilles Peltier, Directeur de Recherches, CEA Cadarache  
**Produire des biocarburants à partir de micro-algues : quels enjeux pour la recherche ?**



# Soleil: la source d'énergie ! Mais comment la stocker ?



>100000 TW

## Photosynthèse et Biomasse

### Un processus peu efficace

- Plantes < 1%
- Microorganismes photosynthétiques 4%
- Max théorique: 10% (0.34x0.34x0.9)

34%-absorption lumière-

34%-énergie 1.23 eV/(1.83 + 1.77 eV)

90% rendement

Photo  
bioproduction



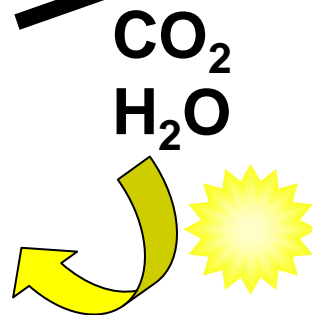
Biomasse

## Biocarburants

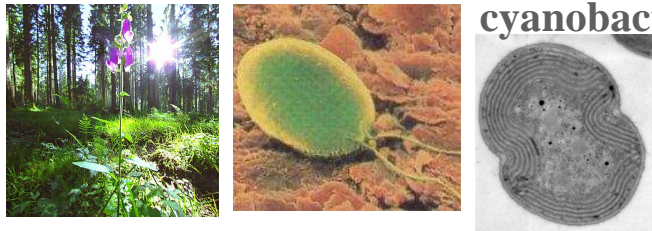
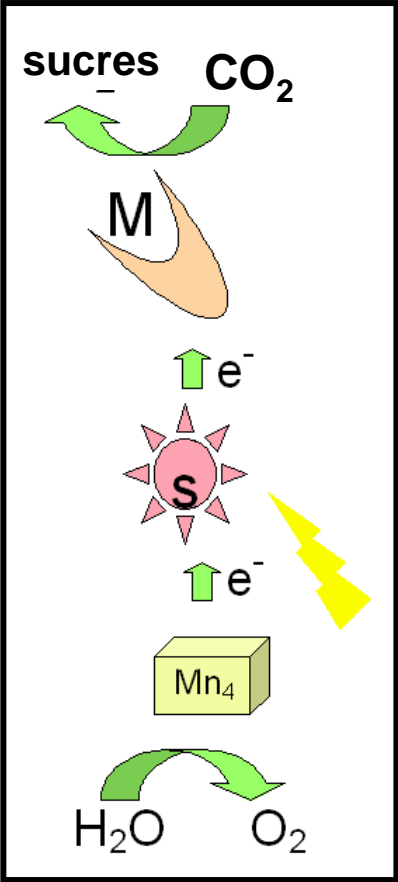
- Première génération
- Seconde génération  
(biocarburants cellulosiques)
- Biodiesels

20 TW ~ 31% des terres de la planète

**100 TW** (mais 5 à 10% seulement peut être utilisé comme source d'énergie pour laisser des terres à la production d'aliments)

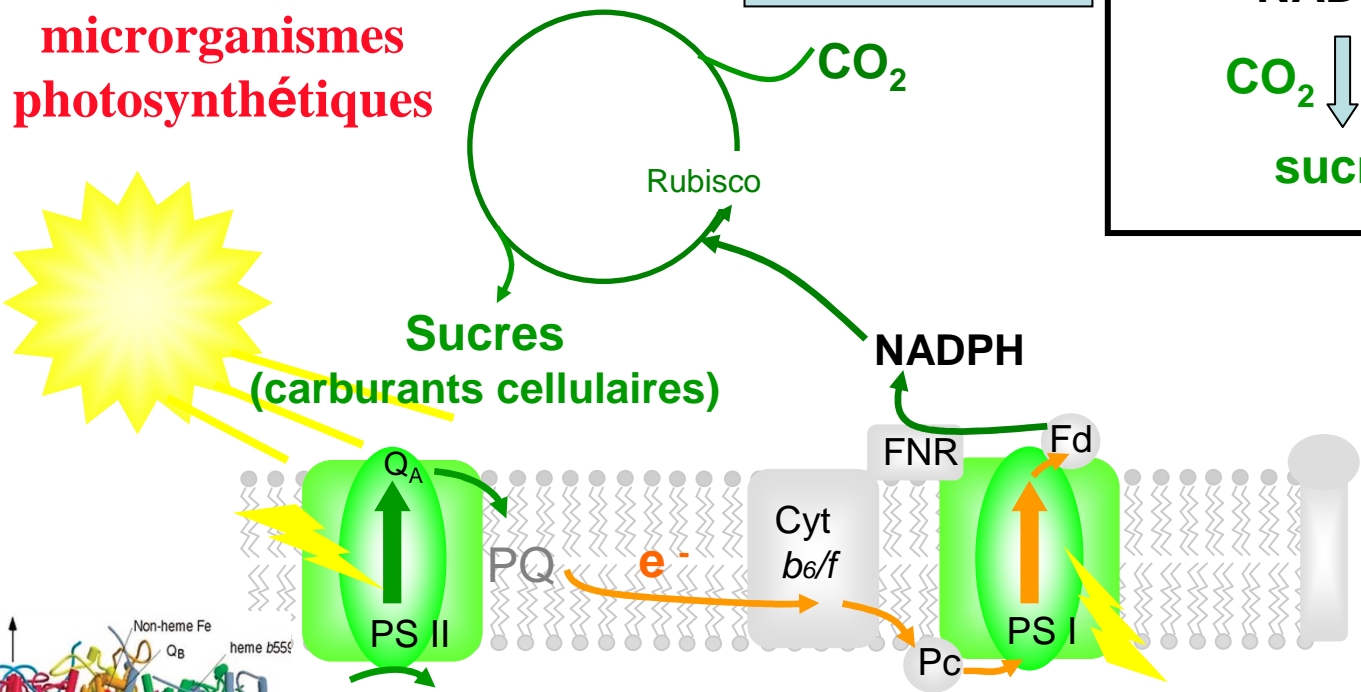
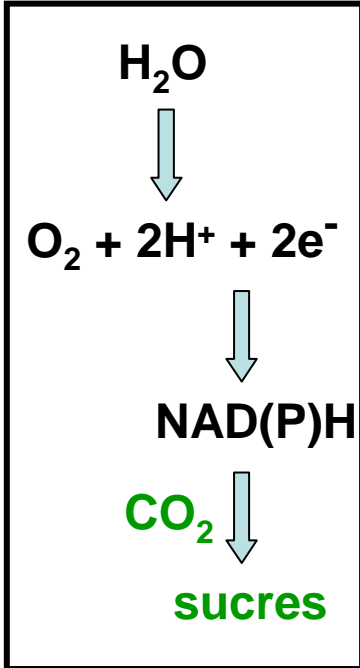


# Photosynthèse: photolyse de l'eau

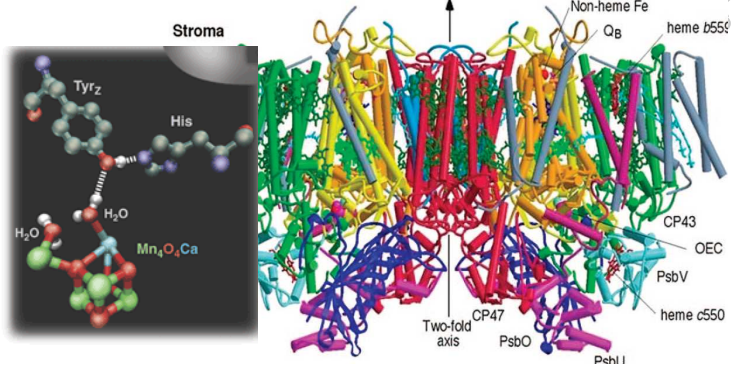
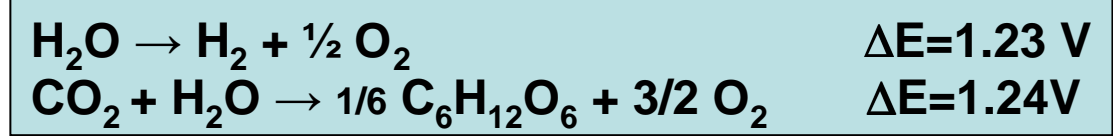


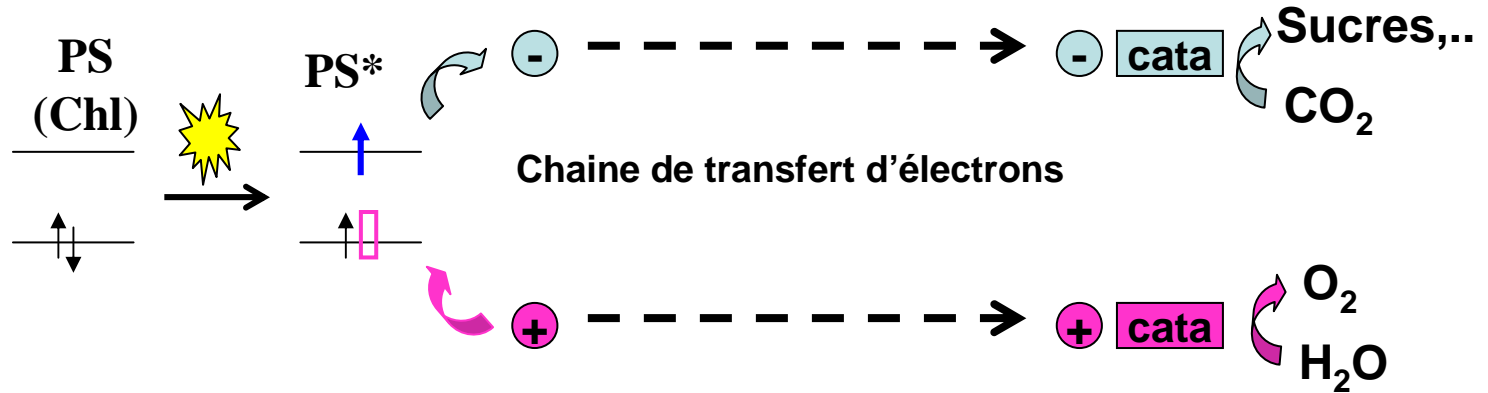
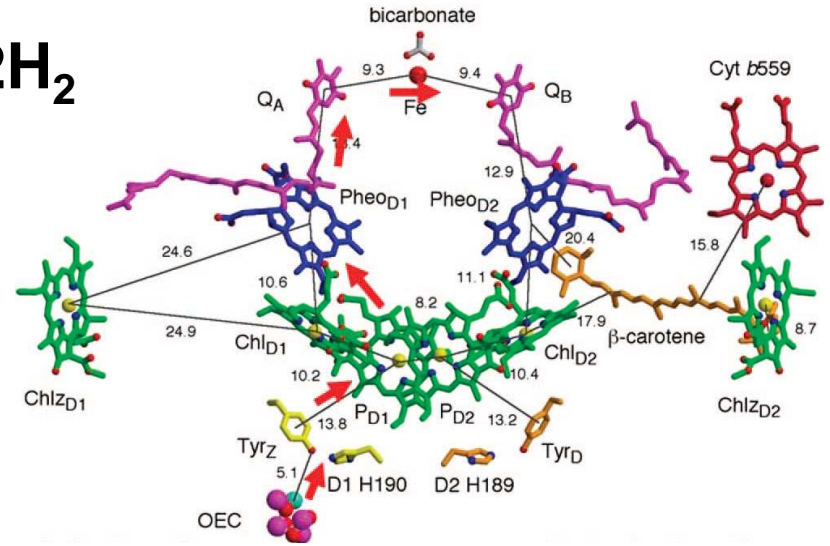
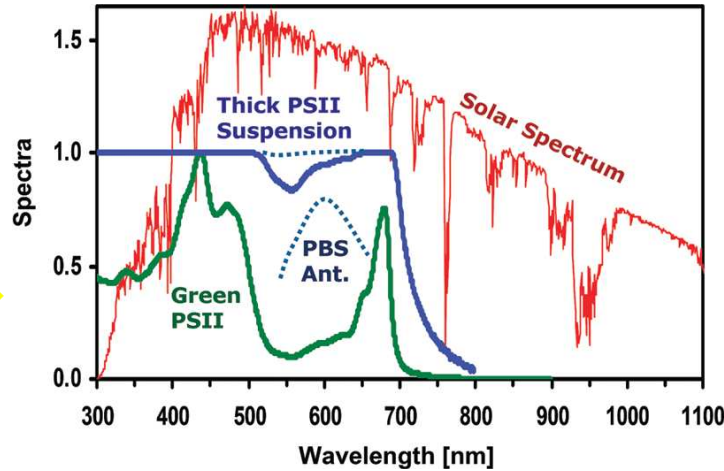
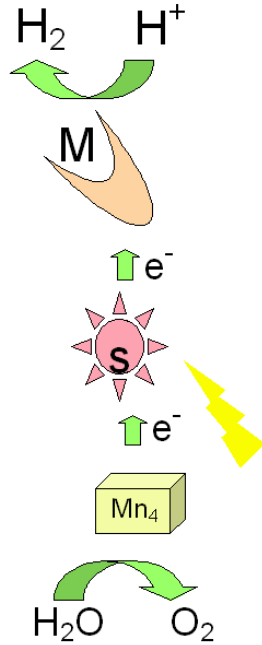
**microrganismes photosynthétiques**

e<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>  
stockage:  
-H<sub>2</sub>  
-Sucres,...



**Le stockage de l'énergie: décomposition de l'eau**





**Pb 1:** Absorption d'un photon par un **photosensibilisateur** PS ( $H_2O$  n'absorbe pas la lumière)

- Semiconducteur (<1.8eV; visible) ( $T_iO_2$ : 3 eV; UV)
- PS inorganique ou organique

**Pb 2:** Séparation des charges (1 trou/1 électron par  $h\nu$ ) optimiser  
 →durée de vie des états de séparation des charges  
 →la chaîne de **transfert d'électrons**

**Pb 3:** Des **catalyseurs** pour accumuler/utiliser rapidement 4 « trous » (formation  $O_2$ )  
 2x2 électrons (formation  $2 H_2$ )

# Les biocarburants de 1<sup>ère</sup> génération : les limites

## Bioethanol

EU: 41%; Brésil: 40%

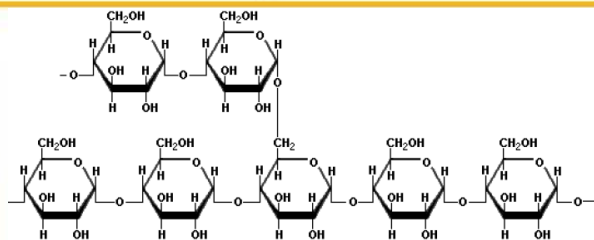


Betterave  
Canne à sucre



Blé, maïs,  
pomme de terre

Amidon



Sucres

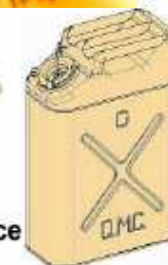
Fermentation



Éthanol



Mélange  
à l'essence



ETBE

Betterave: 3,7 tep/ha  
Blé: 1,7 tep/ha  
Colza: 1,2 tep/ha  
Tournesol: 0,9 tep/ha  
(1 tep= 7,33 barils)

## Biodiesel



Huile de colza  
Huile de tournesol

Transestérification



Esters d'huiles  
végétales ou biodiesel



Mélange  
au gazole

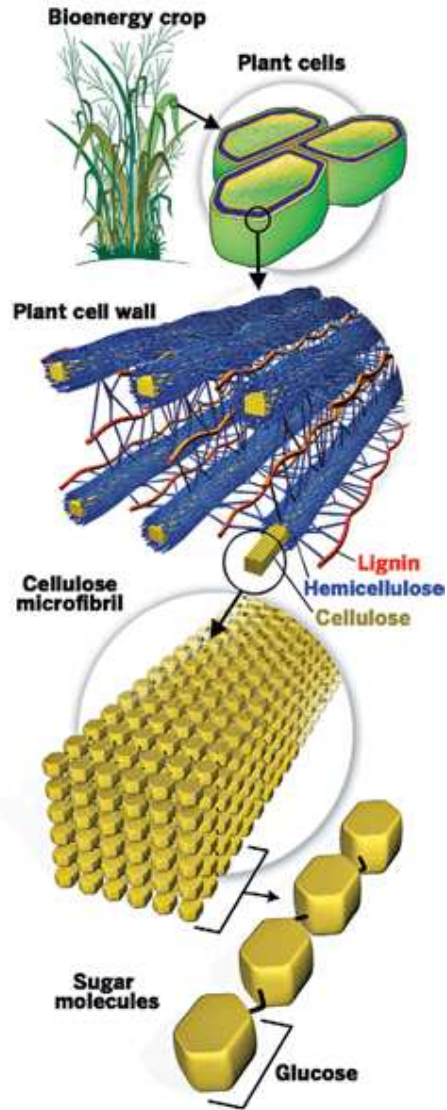


- Bilan énergétique peu favorable
- Coût environnemental élevé
- Compétition avec la production alimentaire
- Compétition avec ressources en eau
- Impact sur effet de serre ?

Production de **biodiesel** de l'UE :  
90-95 % de la production mondiale annuelle.  
France: second producteur derrière l'Allemagne)

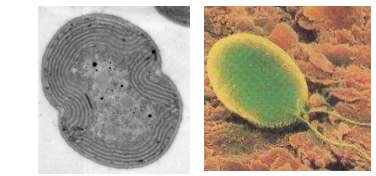
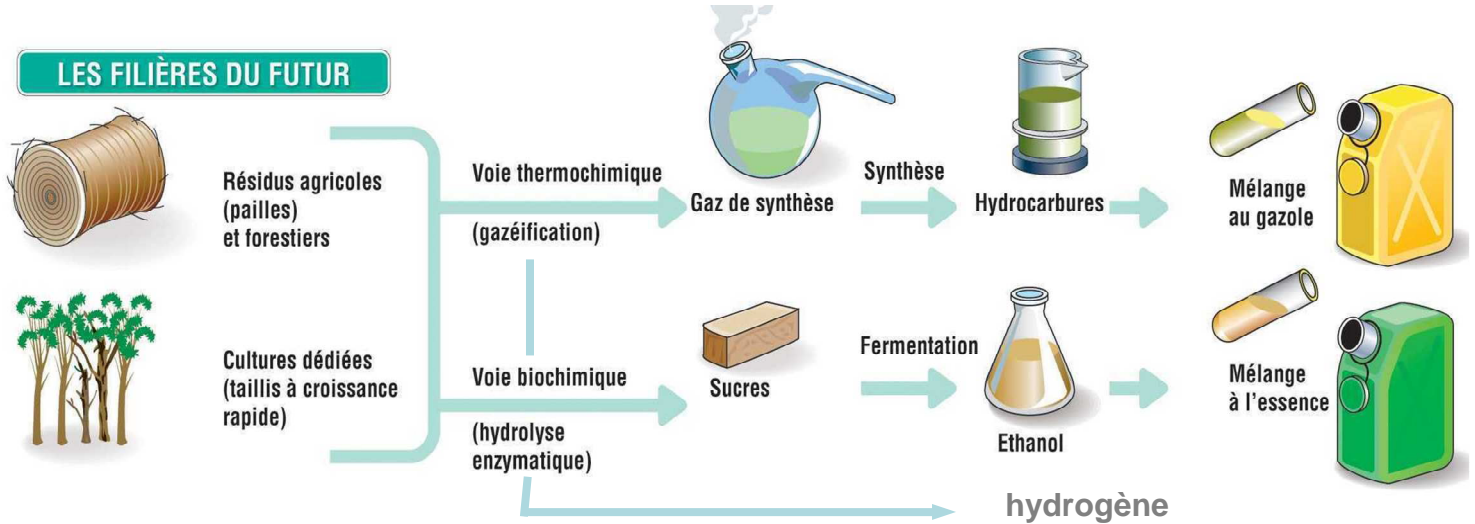
**Bioethanol**: l'UE < EU et le Brésil;  
France : 3<sup>ème</sup> prod européen

matériaux ligno-cellulosiques

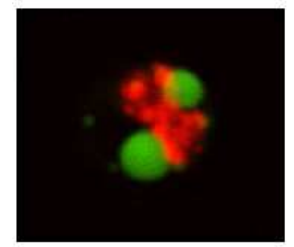


# Les biocarburants de 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> générations

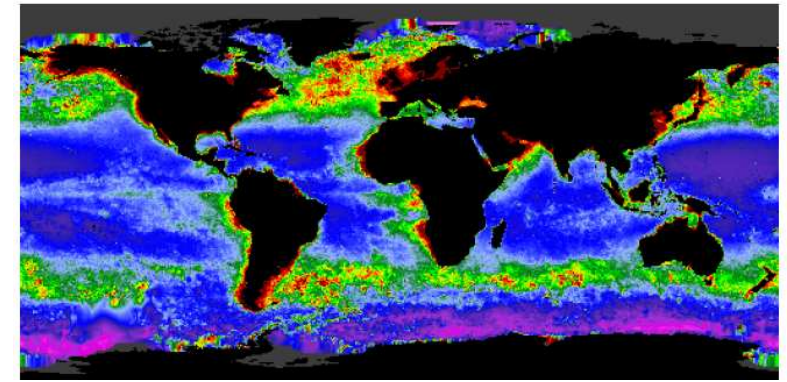
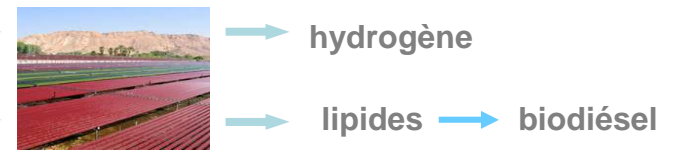
## LES FILIÈRES DU FUTUR



Micro-organismes photosynthétiques  
algues, cyanobactéries



*Neochloris oleoabundans*



# EXXON INVESTS IN ALGAL BIOFUELS

**ALTERNATIVE ENERGY:** Project represents a new direction for oil giant

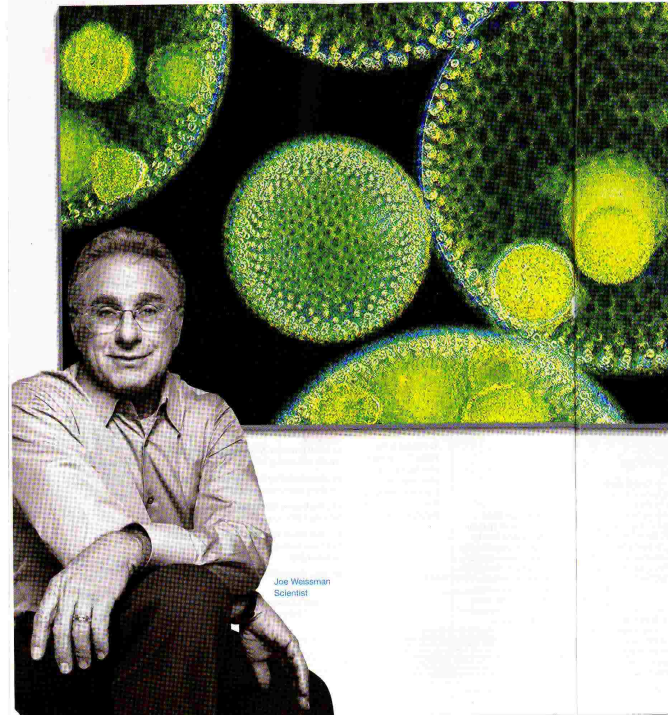
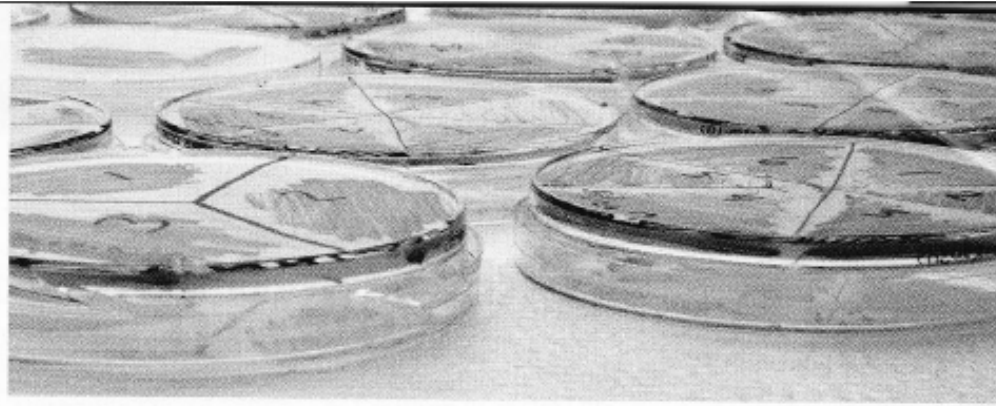
**A**FTER YEARS of mostly sitting on the sidelines in the alternative energy game, ExxonMobil is joining in a big way. The oil and gas giant will invest as much as \$600 million to develop algae-derived biofuels with California-based Synthetic Genomics Inc.

For Exxon and SGI, the goal is to genetically engineer photosynthetic algae to produce a hydrocarbon that can be processed in existing oil refineries and turned into fuels that work in existing cars.

If all goes as planned, Exxon will fund \$300 million or more in R&D at SGI over five or six years. At the same time, Exxon plans to spend \$300 million on research at its own labs in Clinton, N.J., and Fairfax, Va. Commercializing algae-based biofuels will cost billions of dollars more, the company says.

SGI was founded in 2005 by J. Craig Venter, one of the pioneers of human genome sequencing. Its early focus was on rewiring microorganisms to produce hydrogen and ethanol.

Exxon has long questioned the viability of corn-based ethanol as a transportation fuel. Emil Jacobs, vice president of R&D at ExxonMobil Research & En-



Joe Wasserman  
Scientist

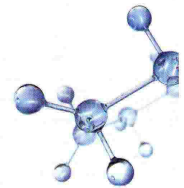
## Algae-powered cars: Science fiction or science?

Say algae, and most people think of those unlovely green organisms found in swimming pools and fish tanks. But to the scientists and engineers of ExxonMobil, algae conjure something far more appealing: Opportunity. Why? Because algae can create renewable energy while absorbing CO<sub>2</sub>.

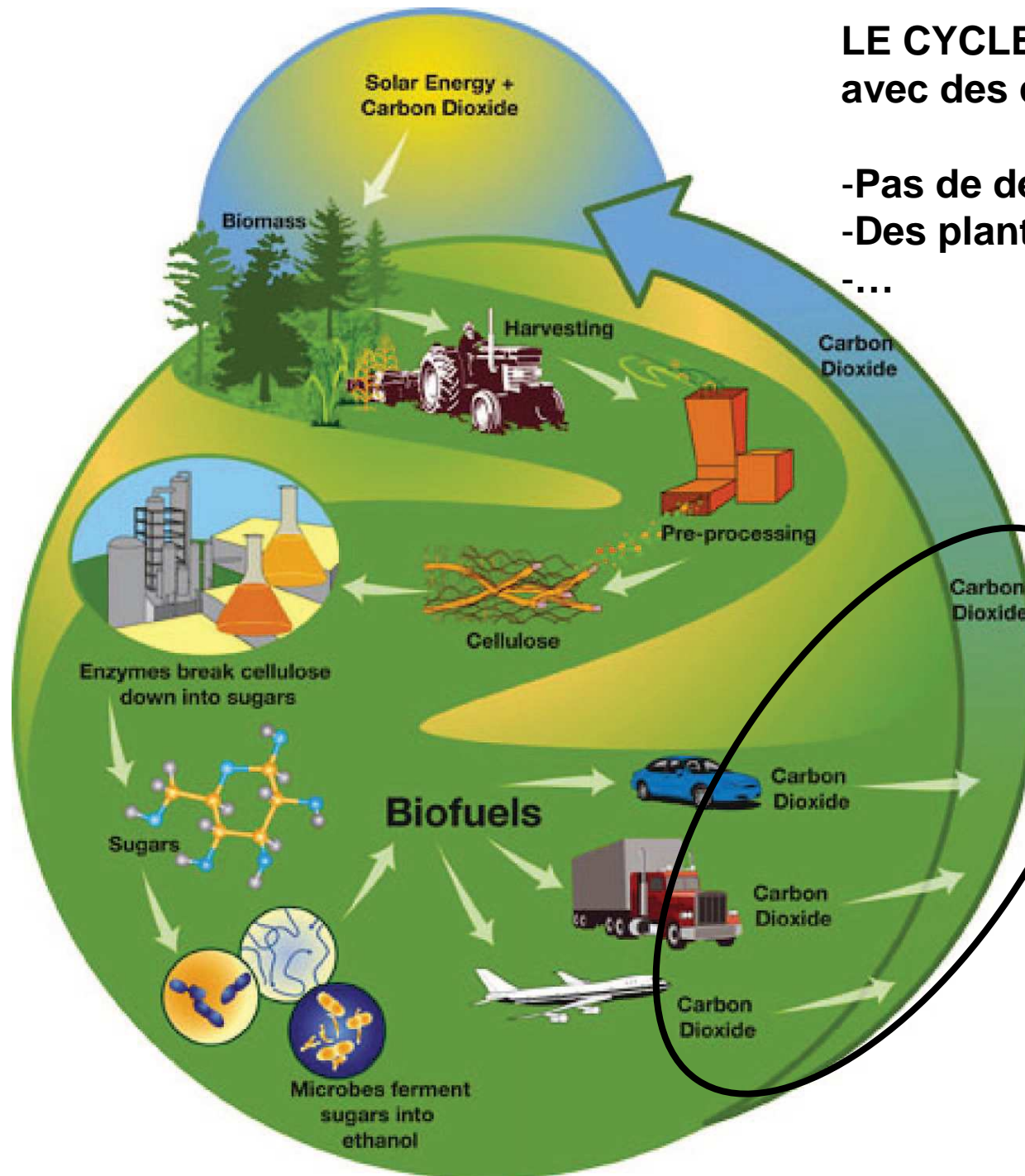
The energy from algae might someday produce biofuels that are compatible with those made from conventional crude oil. That's why ExxonMobil is committed to a major long-term research and development programme aimed at developing algae as a viable fuel source. Unlike other biofuel sources such as corn and sugar cane, algae do not compete with our food supply. And because they consume CO<sub>2</sub>, algae could help reduce greenhouse gases.

ExxonMobil is joining with Synthetic Genomics Inc., pioneers in biotechnology, on this groundbreaking research effort. Our goal is to produce biofuels from algae in the future to supplement the fuels we use in our vehicles today, while reducing greenhouse gas emissions. Algae have never looked so inviting.

[exxonmobil.com](http://exxonmobil.com)



**ExxonMobil**  
Taking on the world's toughest energy challenges.



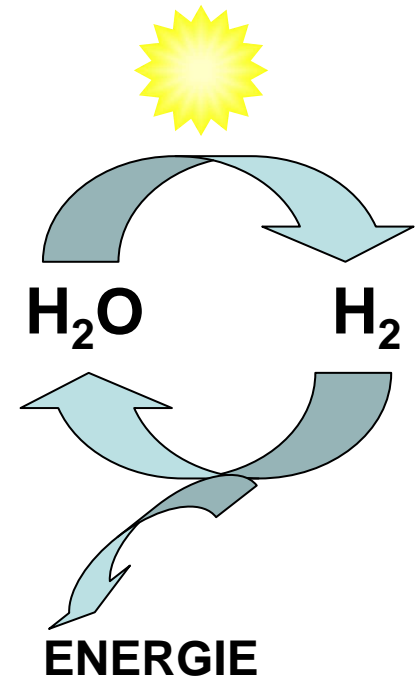
## LE CYCLE IDEAL ? avec des conditions!!:

- Pas de déforestation
- Des plantes à croissance rapide

....

**CO<sub>2</sub> !!!**

- Le contexte énergétique mondial général
- Le soleil
- Les biocarburants
- L'hydrogène, carburant du futur ?



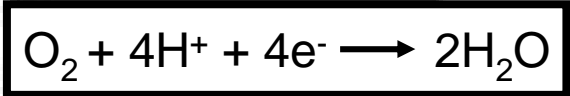
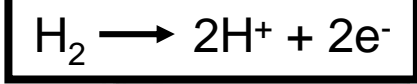
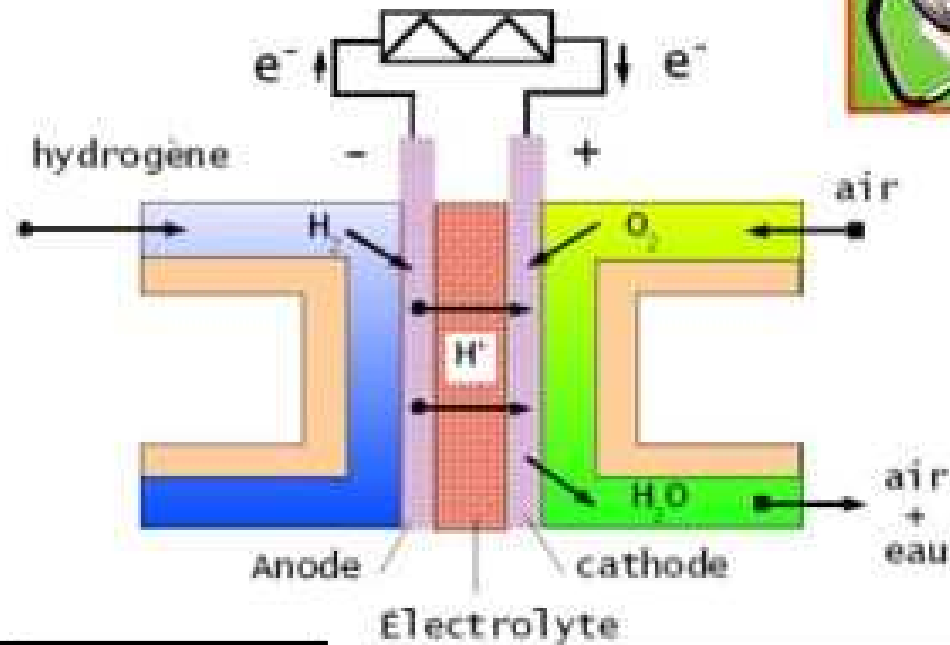
$\Delta H = - 570 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (liquide)

$\Delta H = - 480 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (gaz)



# PILES A COMBUSTIBLE:

Conversion de l'énergie chimique en énergie électrique



$$\Delta H = - 570 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

# Soleil: la source d'énergie ! Mais comment la stocker ?

Conversion de l'énergie solaire  
en **énergie chimique**  
(carburants)

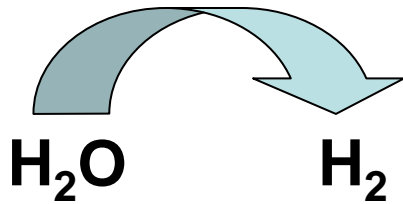


>100000 TW/an

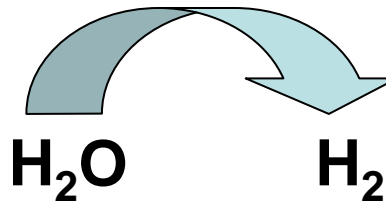


Photovoltaïque

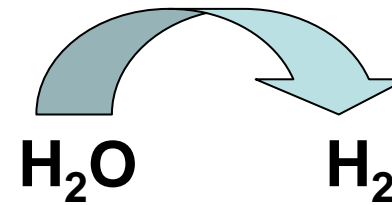
**Batteries**



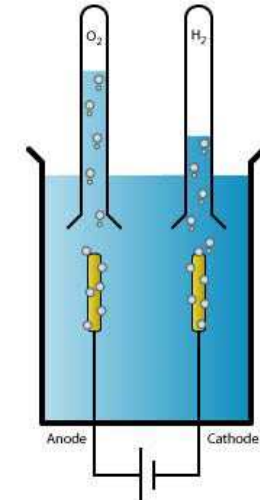
Photolyse  
(rdt: 6-16%)



Electrolyse  
(rdt:  $0.8 \times 0.1 = 8\%$ )

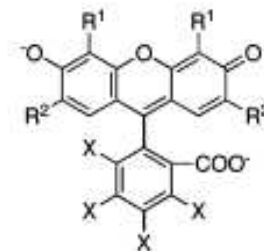
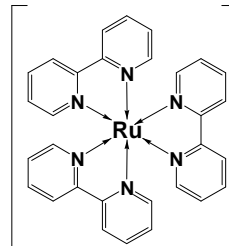
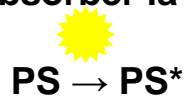


Electrolyse



(rdt: >80%)

Des « photosensibilisateurs »  
pour absorber la lumière



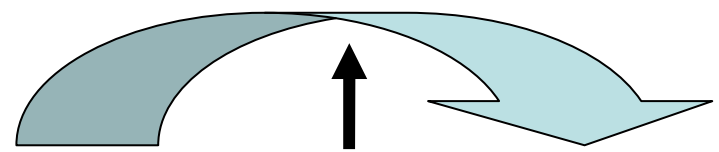
Semiconducteurs  
 $Fe_2O_3, WO_3, TiO_2$

# de l'hydrogène à partir de l'eau

## Energies renouvelables



**ELECTROLYSE**



**Nucléaire**



**H<sub>2</sub>O**

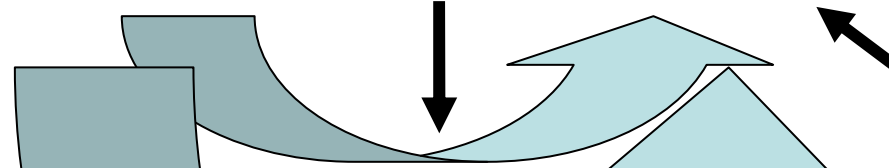
**H<sub>2</sub>**

Reformage 1 \$/kgH<sub>2</sub>  
 Electrolyse, Biomasse, PEC, PV + électrolyse, ... 4-10 \$/kgH<sub>2</sub>

**GAZÉIFICATION**

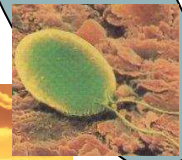


**Biomasse**



**Chaleur**

**PHOTOLYSE**



**Biohydrogène:** cyanobactéries, microalgues, hydrogénases, catalyseurs bioinspirés

**REFORMAGE**



800°C, 20 bars

Cata: Ni

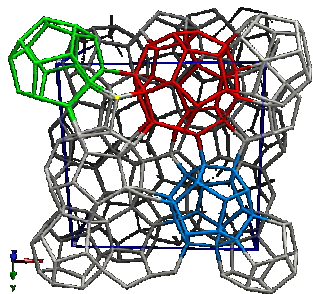
$\Delta H = + 165 \text{ kJ.mol}^{-1}$

# Transport et stockage de l'hydrogène

Densité H<sub>2</sub>: 0,09 kg/m<sup>3</sup>  
Gaz: 0,65 kg/m<sup>3</sup>  
Pétrole: 4,7 kg/m<sup>3</sup>



La nouvelle Mini Cooper Hydrogen de BMW



Gaz comprimé (350-700 bars)  
(5kg H<sub>2</sub>/100kg réservoir/500 km)



liquide (20K, 5-10 bars)



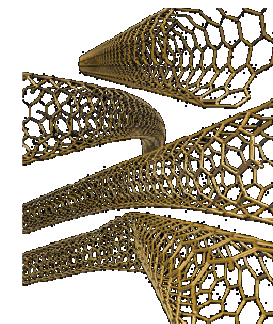
Hydrures métalliques



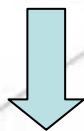
Matériaux solides poreux



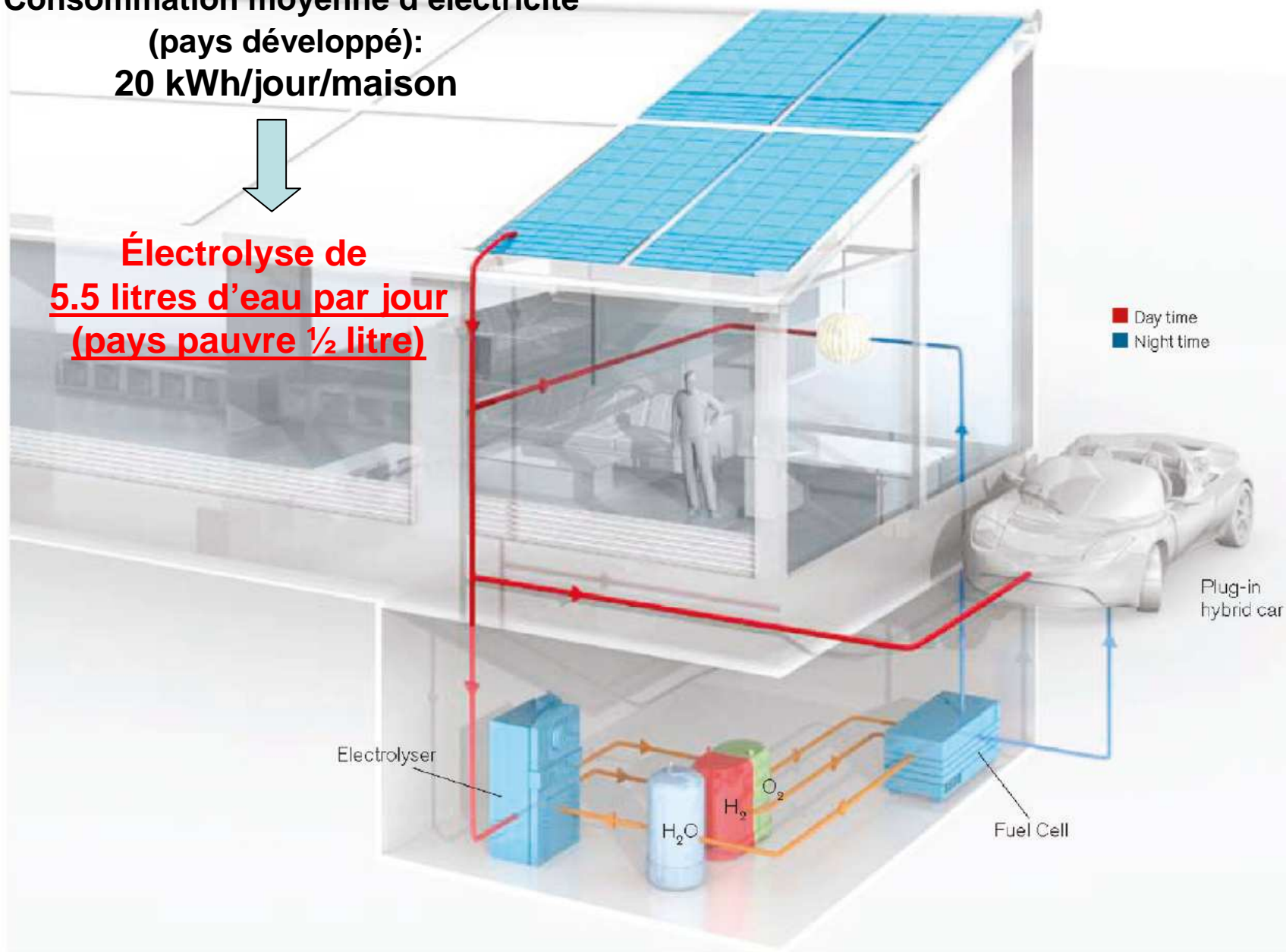
Boranes NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>



Consommation moyenne d'électricité  
(pays développé):  
20 kWh/jour/maison



Électrolyse de  
5.5 litres d'eau par jour  
(pays pauvre ½ litre)

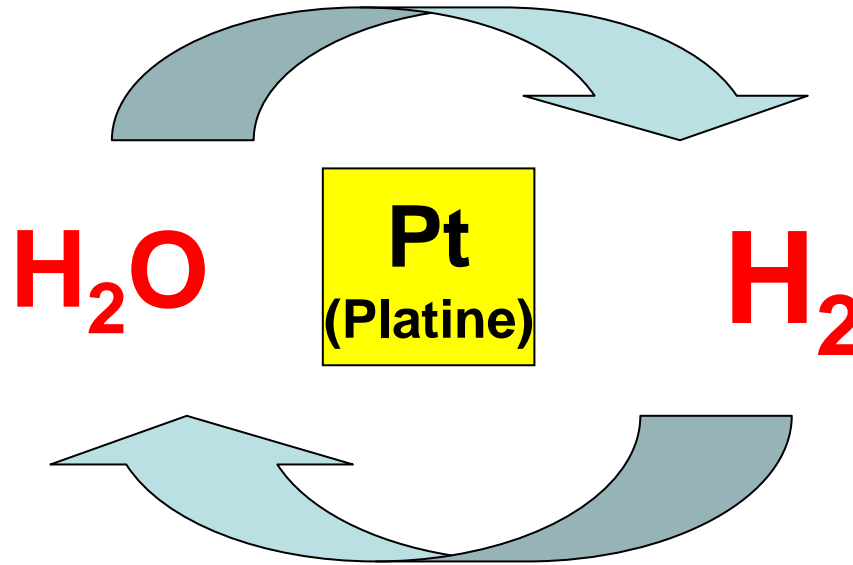


# Le problème des catalyseurs ?

(pour la production et  
la combustion de l'hydrogène)

ELECTROLYSEUR  
PHOTOLYSEUR

+ énergie  
(électricité, soleil..)



combustion  
« spontanée »

PILE

# Le problème des catalyseurs ?

(pour la production et la combustion de l'hydrogène)

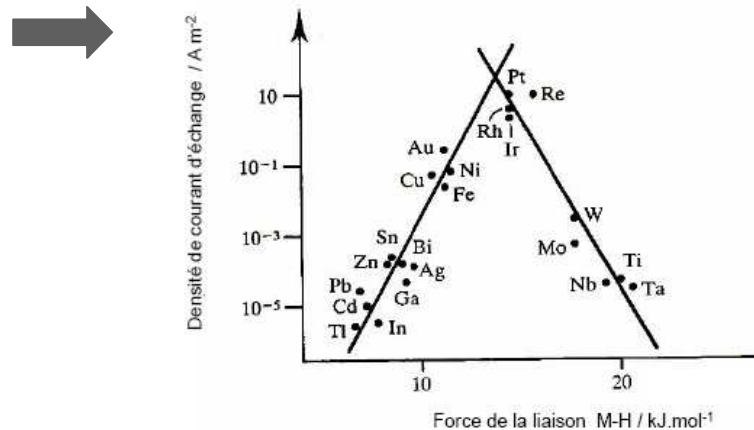
Manganese	Iron	Cobalt	Nickel	Copper	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic
<sup>2</sup> Mn <sub>25</sub> 1246° 13 2061° 2 +2+3+4+7 54.938049 0.000031%	<sup>2</sup> Fe <sub>26</sub> 1538° 8 2861° 2 +2+3 55.845 0.00294%	<sup>2</sup> Co <sub>27</sub> 1495° 8 2927° 2 +2+3 58.933200 7.3×10 <sup>-6</sup> %	<sup>2</sup> Ni <sub>28</sub> 1455° 8 2913° 2 +2+3 58.6934 0.000161%	<sup>2</sup> Cu <sub>29</sub> 1084.62° 18 2562° 1 +1+2 63.546 1.70×10 <sup>-6</sup> %	<sup>2</sup> Zn <sub>30</sub> 419.53° 8 907° 2 +2 65.39 4.11×10 <sup>-6</sup> %	<sup>2</sup> Ga <sub>31</sub> 29.76° 8 2204° 3 +3 69.723 1.23×10 <sup>-7</sup> %	<sup>2</sup> Ge <sub>32</sub> 938.25° 8 2833° 4 +2+4 72.61 3.9×10 <sup>-7</sup> %	<sup>2</sup> As <sub>33</sub> 817° 8 6148° 5 +3+5-3 74.92160 2.1×10 <sup>-8</sup> %
Technetium	Ruthenium	Rhodium	Palladium	Silver	Cadmium	Indium	Tin	Antimony
<sup>2</sup> Tc <sub>43</sub> 2157° 8 4265° 13 +4+6+7 [98]	<sup>2</sup> Ru <sub>44</sub> 2334° 8 4150° 15 +3 101.07 6.1×10 <sup>-9</sup> %	<sup>2</sup> Rh <sub>45</sub> 1964° 8 3695° 16 +3 102.90550 1.12×10 <sup>-9</sup> %	<sup>2</sup> Pd <sub>46</sub> 1554.9° 8 2963° 18 +2+4 106.42 1.05×10 <sup>-7</sup> %	<sup>2</sup> Ag <sub>47</sub> 961.78° 18 2162° 18 +1 107.8682 1.58×10 <sup>-9</sup> %	<sup>2</sup> Cd <sub>48</sub> 321.07° 8 767° 18 +2 112.411 5.3×10 <sup>-9</sup> %	<sup>2</sup> In <sub>49</sub> 156.60° 8 2072° 18 +3 114.818 6.0×10 <sup>-10</sup> %	<sup>2</sup> Sn <sub>50</sub> 231.93° 8 2602° 18 +2+4 118.710 1.25×10 <sup>-8</sup> %	<sup>2</sup> Sb <sub>51</sub> 630.63° 8 1587° 18 +3+5-3 121.760 1.01×10 <sup>-9</sup> %
Rhenium	Osmium	Iridium	Platinum	Gold	Mercury	Thallium	Lead	Bismuth
<sup>2</sup> Re <sub>75</sub> 3186° 8 5596° 18 +4+6+7 186.207 1.69×10 <sup>-10</sup> %	<sup>2</sup> Os <sub>76</sub> 3033° 8 5012° 32 +3 190.23 2.20×10 <sup>-9</sup> %	<sup>2</sup> Ir <sub>77</sub> 2448° 8 3648° 32 +3 192.217 2.16×10 <sup>-9</sup> %	<sup>2</sup> Pt <sub>78</sub> 1768.4° 8 3825° 18 +2+4 195.078 4.4×10 <sup>-9</sup> %	<sup>2</sup> Au <sub>79</sub> 1064.18° 8 2856° 32 +1+3 196.96655 1.1×10 <sup>-10</sup> %	<sup>2</sup> Hg <sub>80</sub> -38.83° 8 356.73° 18 +2 200.59 1.11×10 <sup>-9</sup> %	<sup>2</sup> Tl <sub>81</sub> 304° 8 1473° 32 +1+3 204.3833 6.0×10 <sup>-10</sup> %	<sup>2</sup> Pb <sub>82</sub> 327.46° 8 1749° 32 +2+4 207.2 1.03×10 <sup>-8</sup> %	<sup>2</sup> Bi <sub>83</sub> 271.40° 8 1564° 32 +3+5 208.98038 4.7×10 <sup>-10</sup> %

## Pt : des ressources limitées

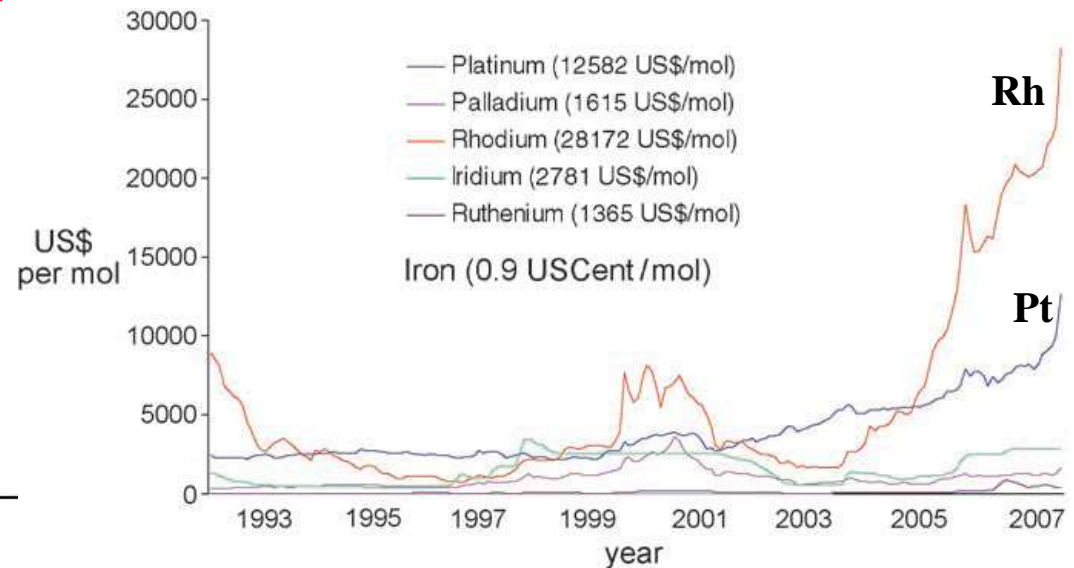
500 millions de vehicules (av 75 kW)  
0.4 g Pt/kW (2010); recyclage 50%

➔ Pt: stocks consommés en 15 ans

## Pt: le meilleur catalyseur



## Pt: un métal cher



# Des métaux moins chers

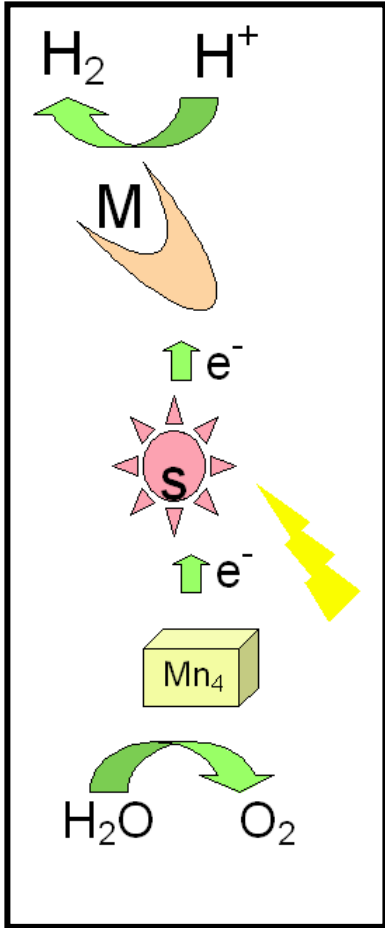
<b>Manganese</b> 2 8 13 2 Mn <sub>25</sub> 1246° 2061° +2+3+4+7 54.938049 0.000031%	<b>Iron</b> 2 8 14 2 Fe <sub>26</sub> 1538° 2861° +2+3 55.845 0.00294%	<b>Cobalt</b> 2 8 15 2 Co <sub>27</sub> 1435° 2927° +2+3 58.933200 7.3×10 <sup>-6</sup> %	<b>Nickel</b> 2 8 16 2 Ni <sub>28</sub> 1455° 2913° +2+3 58.6934 0.000161%	<b>Copper</b> 2 8 18 1 Cu <sub>29</sub> 1084.62° 2562° +1+2 63.546 1.70×10 <sup>-6</sup> %	<b>Zinc</b> 2 8 18 2 Zn <sub>30</sub> 419.53° 907° +2 65.39 4.11×10 <sup>-6</sup> %	<b>Gallium</b> 2 8 18 3 Ga <sub>31</sub> 29.76° 2204° +3 69.723 1.23×10 <sup>-7</sup> %	<b>Germanium</b> 2 8 18 4 Ge <sub>32</sub> 938.25° 2833° +2+4 72.61 3.9×10 <sup>-7</sup> %	<b>Arsenic</b> 2 8 18 5 As <sub>33</sub> 817° 6148° +3+5-3 74.92160 2.1×10 <sup>-8</sup> %
<b>Technetium</b> 2 8 13 2 Tc <sub>43</sub> 2157° 4265° +4+6+7 [98]	<b>Ruthenium</b> 2 8 18 15 Ru <sub>44</sub> 2334° 4150° +3 101.07 6.1×10 <sup>-9</sup> %	<b>Rhodium</b> 2 8 16 1 Rh <sub>45</sub> 1964° 3695° +3 102.90550 1.12×10 <sup>-9</sup> %	<b>Palladium</b> 2 8 18 0 Pd <sub>46</sub> 1554.9° 2963° +2+4 106.42 4.5×10 <sup>-9</sup> %	<b>Silver</b> 2 8 18 1 Ag <sub>47</sub> 961.78° 2162° +1 107.8682 1.58×10 <sup>-9</sup> %	<b>Cadmium</b> 2 8 18 2 Cd <sub>48</sub> 321.07° 767° +2 112.411 5.3×10 <sup>-9</sup> %	<b>Indium</b> 2 8 18 3 In <sub>49</sub> 156.60° 2072° +3 114.818 6.0×10 <sup>-10</sup> %	<b>Tin</b> 2 8 18 4 Sn <sub>50</sub> 231.93° 2602° +2+4 118.710 1.25×10 <sup>-8</sup> %	<b>Antimony</b> 2 8 18 5 Sb <sub>51</sub> 630.63° 1587° +3+5-3 121.760 1.01×10 <sup>-9</sup> %
<b>Rhenium</b> 2 8 18 32 13 2 Re <sub>75</sub> 3186° 5596° +4+6+7 186.207 1.69×10 <sup>-10</sup> %	<b>Osmium</b> 2 8 18 32 Os <sub>76</sub> 3033° 5012° +3+4 190.23 2.20×10 <sup>-9</sup> %	<b>Iridium</b> 2 8 18 32 15 2 Ir <sub>77</sub> 2446° 4428° +3+4 192.217 2.16×10 <sup>-9</sup> %	<b>Platinum</b> 2 8 18 32 16 2 Pt <sub>78</sub> 1768.3° 3825° +2+4 195.078 4.4×10 <sup>-9</sup> %	<b>Gold</b> 2 8 18 32 18 1 Au <sub>79</sub> 1064.18° 2856° +1+3 196.96655 6.1×10 <sup>-10</sup> %	<b>Mercury</b> 2 8 18 32 18 2 Hg <sub>80</sub> -38.83° 356.73° +1+2 200.59 1.11×10 <sup>-9</sup> %	<b>Thallium</b> 2 8 18 32 18 3 Tl <sub>81</sub> 304° 1473° +1+3 204.3833 6.0×10 <sup>-10</sup> %	<b>Lead</b> 2 8 18 32 18 4 Pb <sub>82</sub> 327.46° 1749° +2+4 207.2 1.03×10 <sup>-8</sup> %	<b>Bismuth</b> 2 8 18 32 18 5 Bi <sub>83</sub> 271.40° 1564° +3+5 208.98038 4.7×10 <sup>-10</sup> %

	Abundance (ppm)		Price (€/g)
	terrestrial crust	oceans	
Pt	0,01	/	<b>40</b>
Ni	105	0,0005	<b>0.03</b>
Ru	0,01	/	<b>2</b>
Mn	1400	0,002	<b>0.0003</b>
Fe	70 700	0,01	<b>0.00006</b>
Co	25	/	<b>0.06</b>

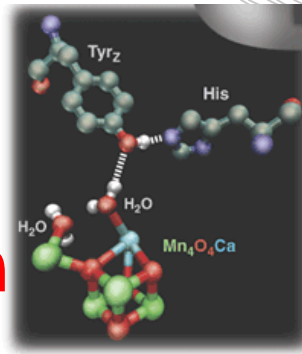
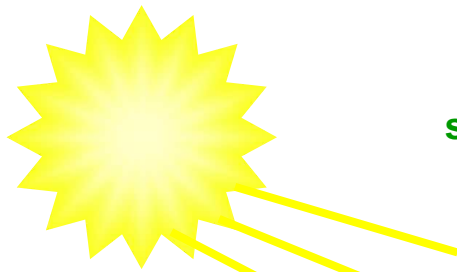
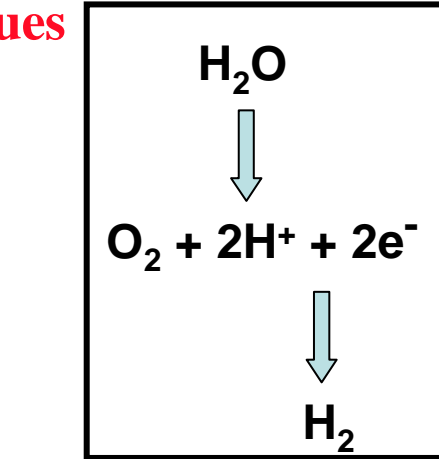


# La solution à la catalyse ? La photoproduction biologique de H<sub>2</sub>

**Systèmes chimiques  
Bioinspirés**



**Mn**

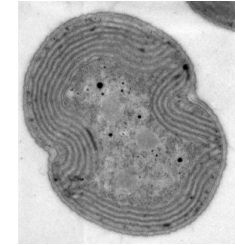


100-400 s<sup>-1</sup>

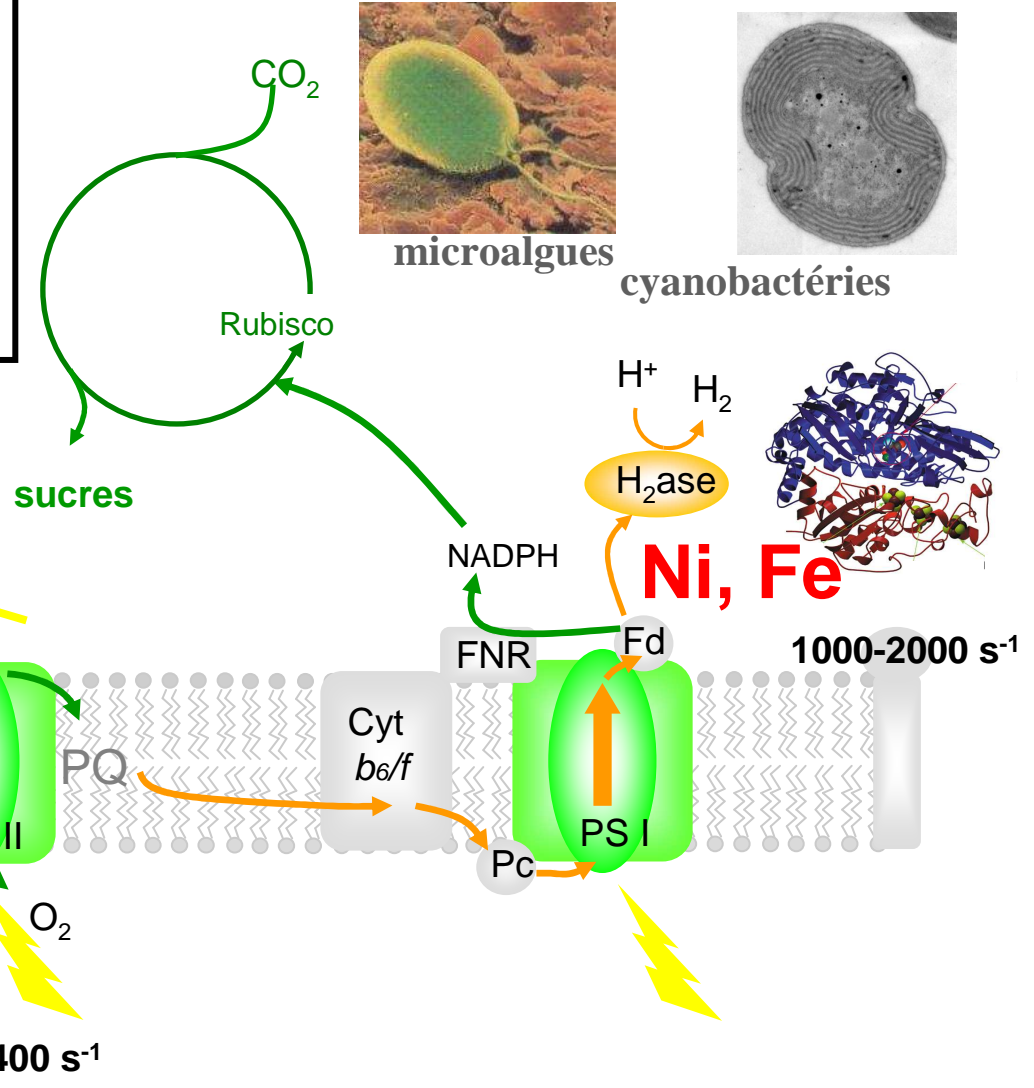
**Microorganismes  
Photosynthétiques**



microalgues



cyanobactéries

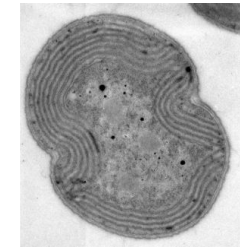


**Ni, Fe**

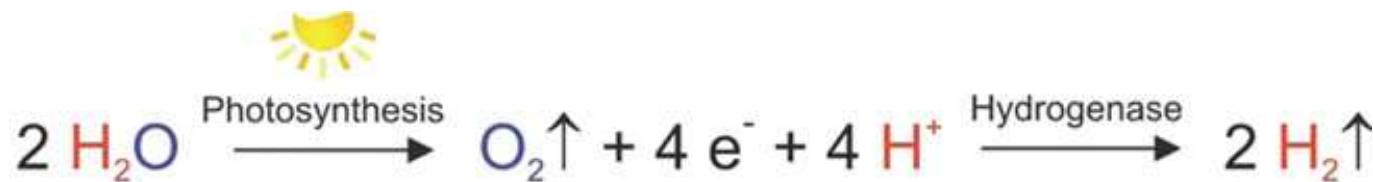
# Métaux et Photolyse de l'eau: La solution biologique

Vers la **photosynthèse artificielle**  
via la **chimie bioinspirée**

microalgues



cyanobactéries

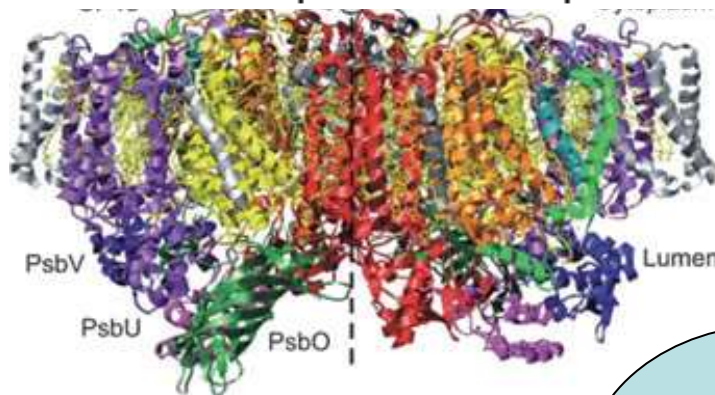


5 mai

Cours : Nouveaux développements vers la (photo)réduction de l'eau en hydrogène

Séminaire : Frédéric Gloaguen, Chargé de Recherches CNRS, Brest

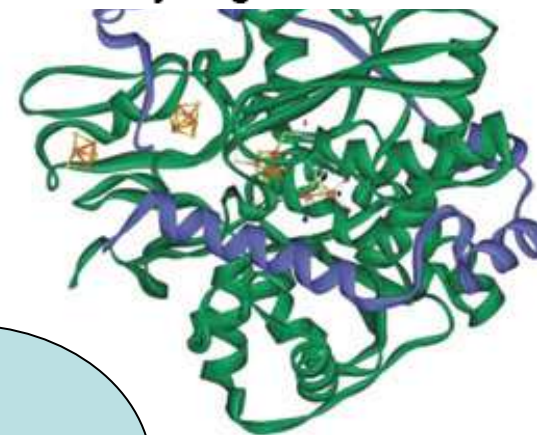
Une exploration bioinspirée de la chimie des hydrogénases



**Manganèse**



**Complexes  
bioinspirés**



**Nickel, Fer**





**Les hydrogénases:** des enzymes qui catalysent à la fois la production et l'oxydation de l'hydrogène



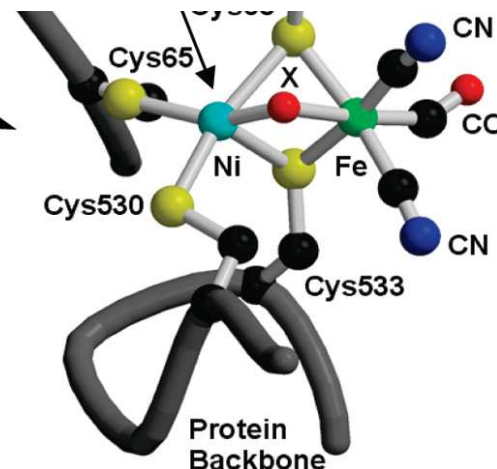
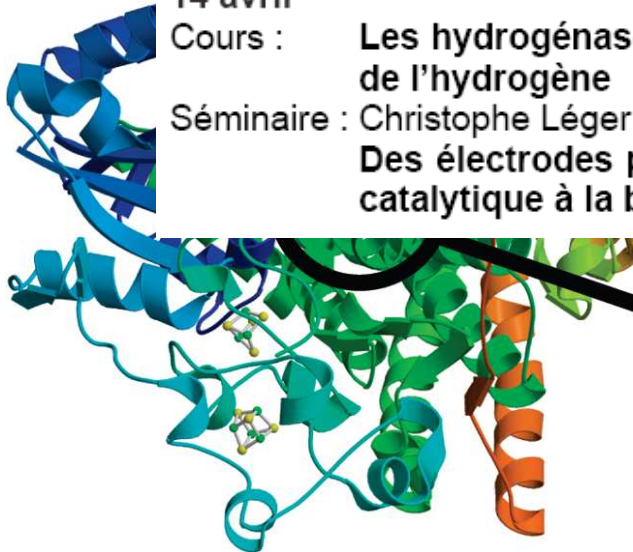
**Électrolyseurs  
Photolyseurs**

14 avril

Cours : **Les hydrogénases : des biocatalyseurs pour la production et l'oxydation de l'hydrogène**

Séminaire : Christophe Léger, Directeur de Recherches CNRS, Marseille

**Des électrodes pour étudier et utiliser les hydrogénases: du mécanisme catalytique à la biopile**



# Trois grandes avancées récentes en catalyse chimique (2008-2010):

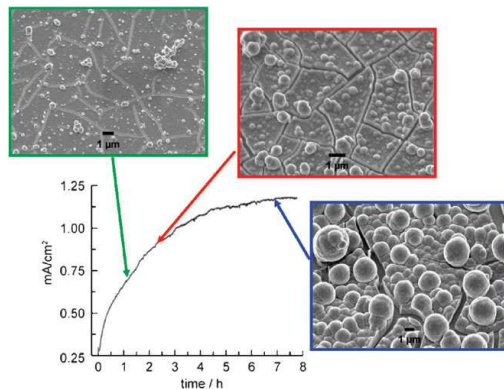
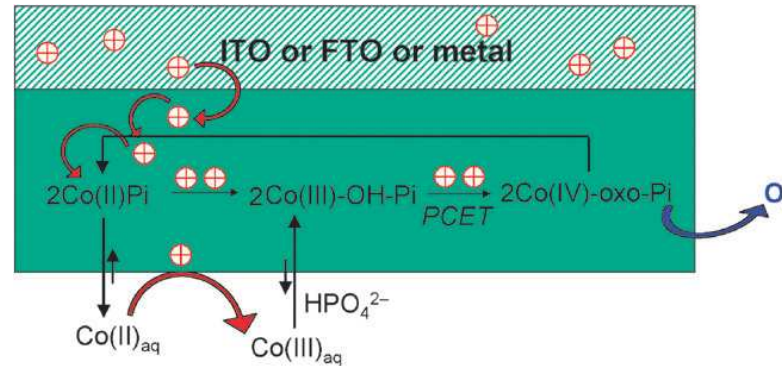
## 1. Cobalt pour l'anode



D. Nocera (MIT)

### In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co<sup>2+</sup>

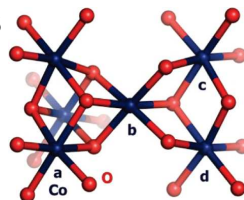
Matthew W. Kanan, *et al.*  
*Science* 321, 1072 (2008);



Électrolyse (ITO) de sels de Co<sup>2+</sup>  
Tampon phosphate, pH 7, 1,3V



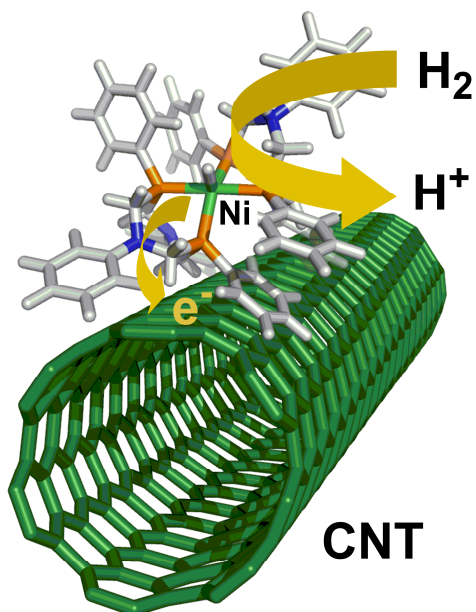
Dépôt de nanoparticules  
Co<sup>3+</sup>(O)(OH)(Pi)  
sur électrode



	<i>Photosystem II OEC</i>	<i>Co-OEC</i>
<b>Self-Assembly</b>	earth-abundant metal (Mn) all oxo core self-assembled from water by oxidation of Mn <sup>2+</sup> to Mn <sup>3+</sup>	earth-abundant metal (Co) all oxo framework self-assembled from water by oxidation of Co <sup>2+</sup> to Co <sup>3+</sup>
<b>Repair</b>	D1 protein	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Co <sup>3+</sup> equilibrium
<b>O<sub>2</sub> Generation</b>	from neutral water at 1 atm and RT at low overpotential proton carrier (amino acids)	from neutral water at 1 atm and RT at low overpotential proton carrier (HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
<b>Structure</b>	a Mn-oxo cubane d(Mn-Mn) = 2.8 Å d(Mn-O) = 1.9 Å	a Co-oxo cubane d(Co-Co) = 2.8 Å d(Co-O) = 1.9 Å

## Deux grandes avancées récentes en catalyse chimique (2008-2010):

### 2. Nickel pour la cathode



Un complexe bioinspiré de Ni  
gréffé sur des NTCs  
déposés sur électrode



V. Artero (CEA)  
+DSM + LITEN

## From Hydrogenases to Noble Metal-Free Catalytic Nanomaterials for H<sub>2</sub> Production and Uptake

Alan Le Goff,<sup>1</sup> Vincent Artero,<sup>2\*</sup> Bruno Jusselme,<sup>1</sup> Phong Dinh Tran,<sup>2</sup> Nicolas Guillet,<sup>3</sup>  
Romain Métayé,<sup>1</sup> Aziz Fihri,<sup>2</sup> Serge Palacin,<sup>1\*</sup> Marc Fontecave<sup>2,4</sup>

4 DECEMBER 2009 VOL 326 SCIENCE

European patent application EP-08 290 988.8

+++

>100.000 cycles !!

Grande stabilité du matériau

surtension= 20 mV !!

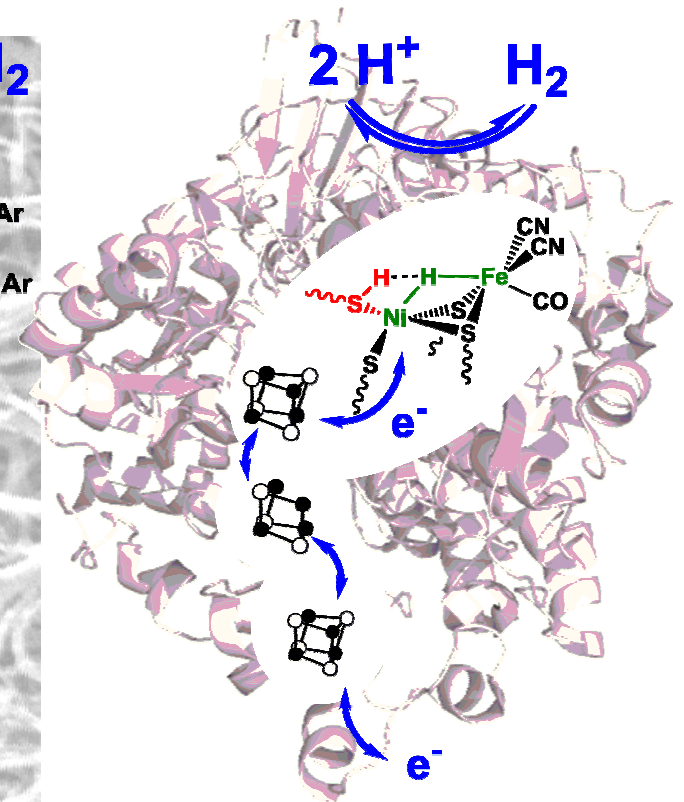
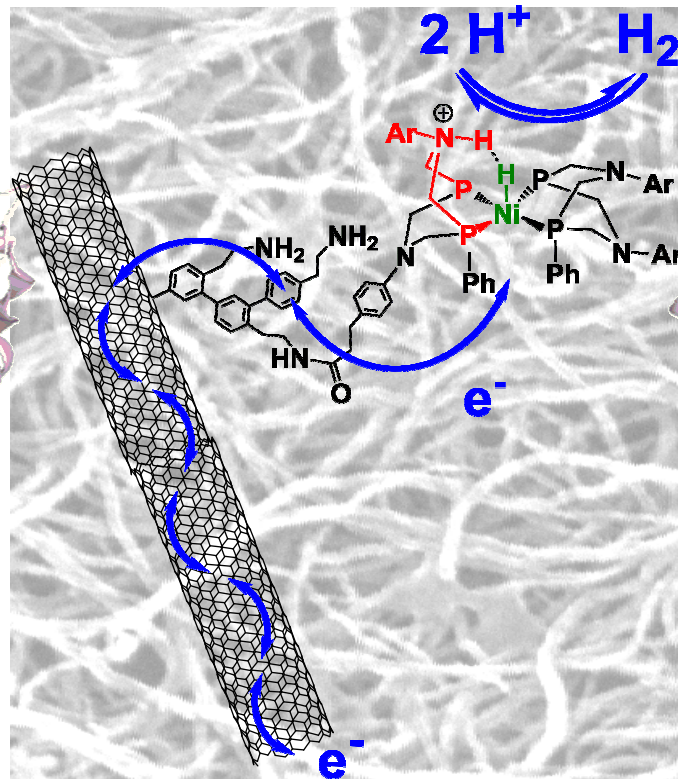
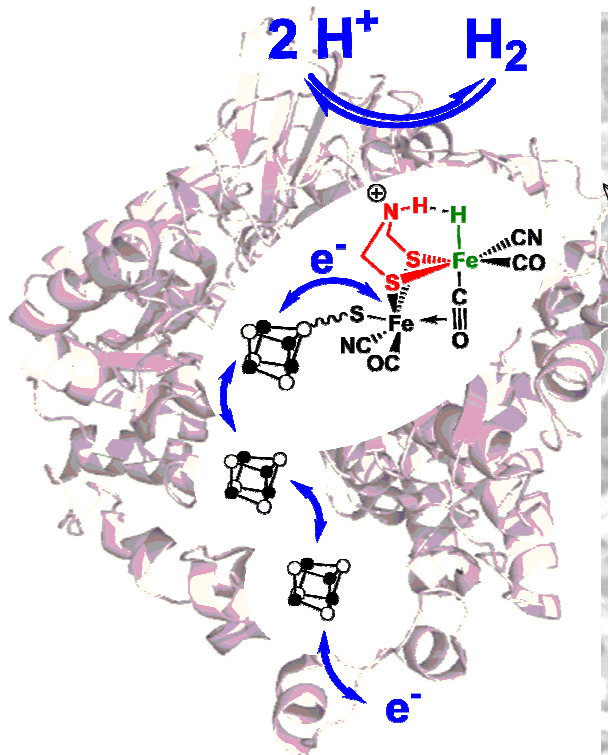
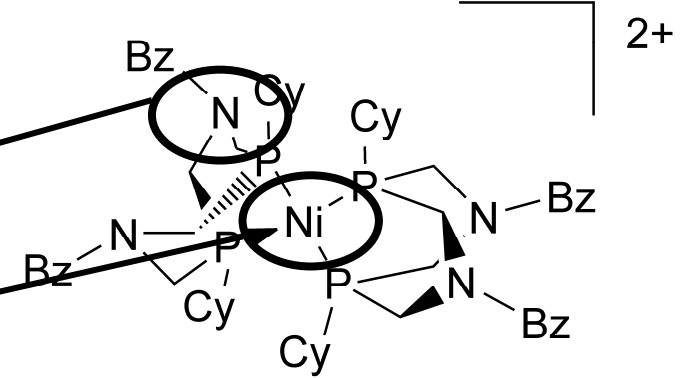
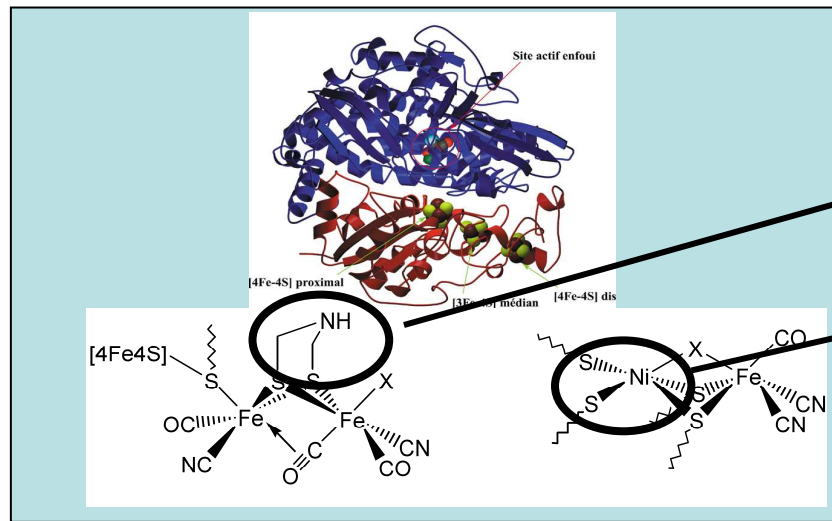
Coût: 20 euros/kg (Pt: 20000 euros/kg)

---

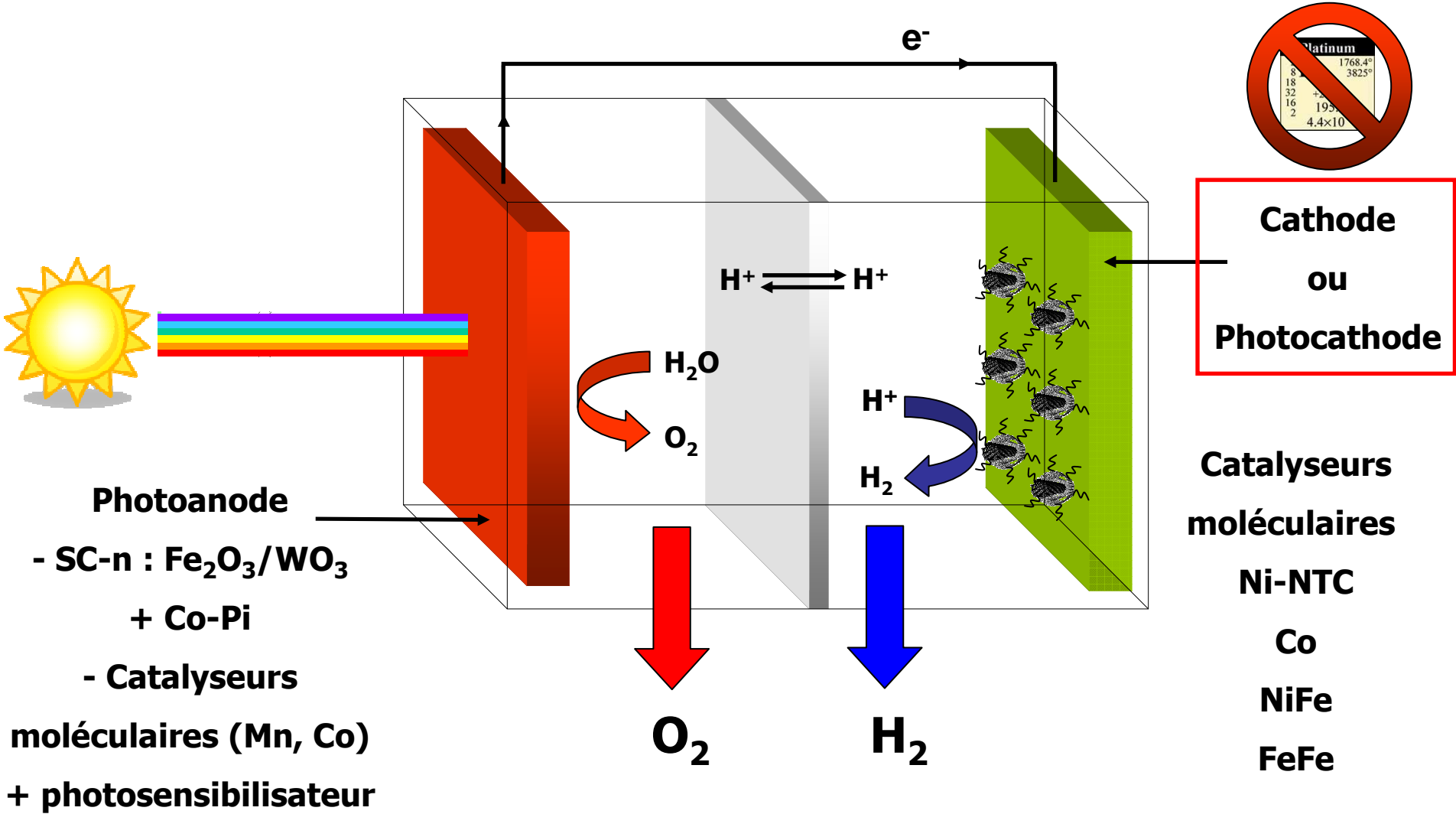
Faibles densités de courant

(1/10 vs Pt)

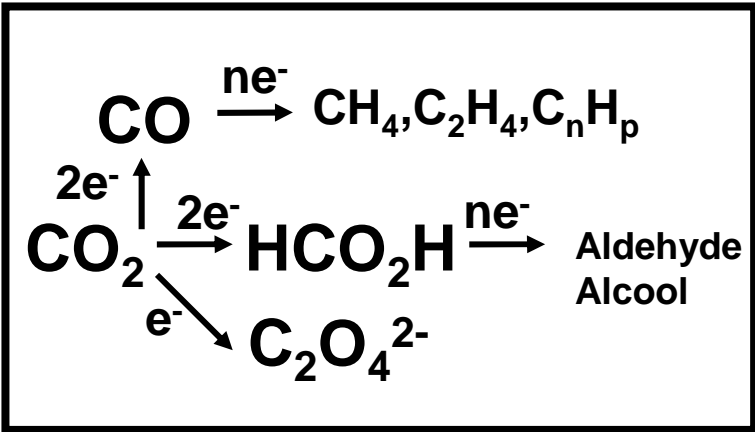
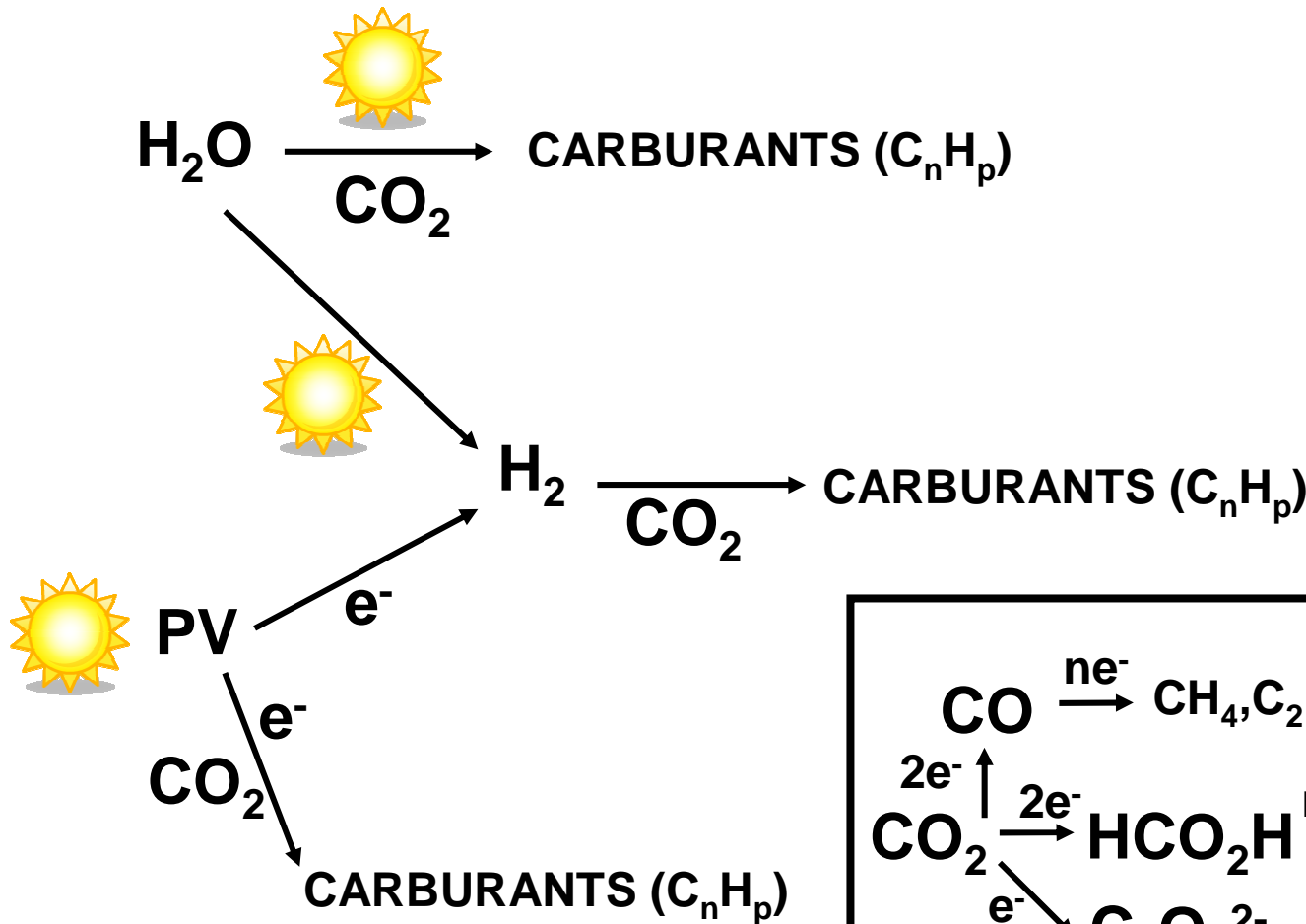
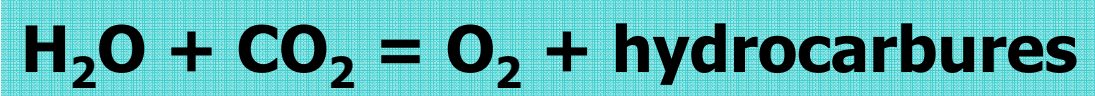
# Des enzymes aux nanocatalyseurs bioinspirés



# Photolyse de l'eau: Vers de nouveaux photolyseurs



# Futur: photosynthèse artificielle !



**CATALYSE !**



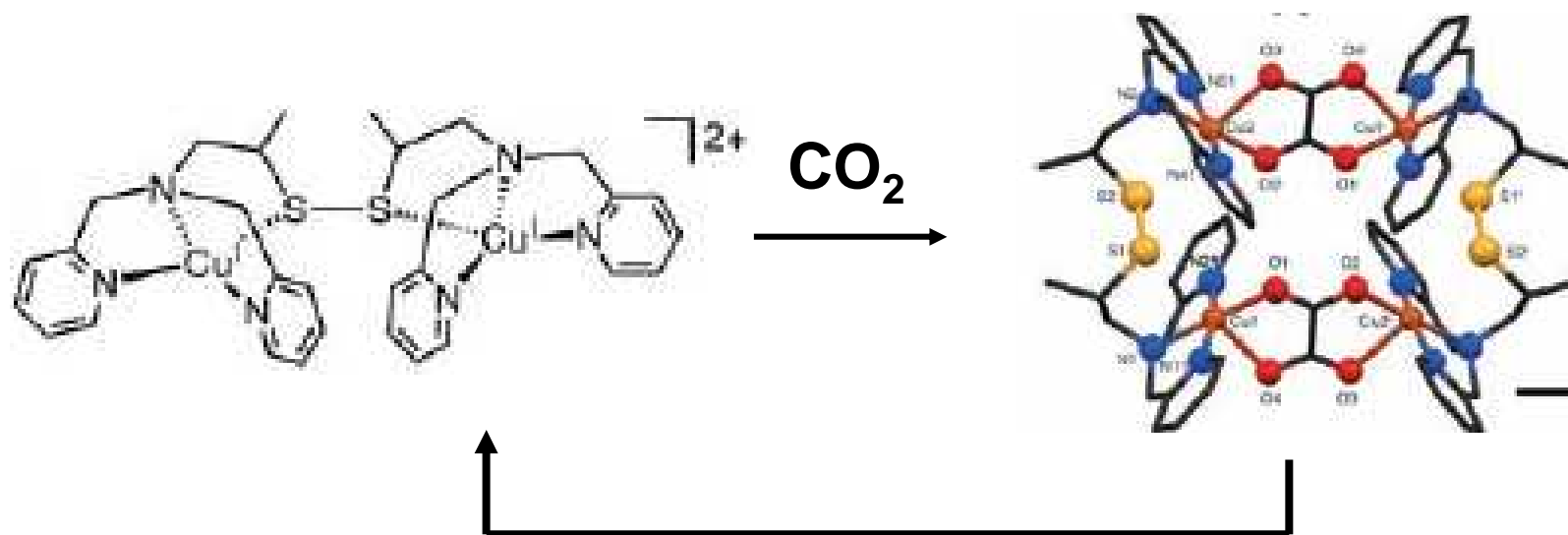
Trois grandes avancées récentes en catalyse chimique (2008-2010):

### 3. Cuivre pour la réduction de $\text{CO}_2$

## Electrocatalytic $\text{CO}_2$ Conversion to Oxalate by a Copper Complex

Raja Angamuthu,<sup>1</sup> Philip Byers,<sup>1</sup> Martin Lutz,<sup>2</sup> Anthony L. Spek,<sup>2</sup> Elisabeth Bouwman<sup>1\*</sup>

SCIENCE VOL 327 15 JANUARY 2010



26 mai

Cours :  $\text{CO}_2$ , une source de carbone abondante : activation et réduction

Séminaire : Juan Fontecilla-Camps, Directeur de Recherches Classe Exceptionnelle, CEA, Grenoble

Des enzymes complexes pour des réactions simples: le métabolisme des gaz et l'origine de la vie



COLLÈGE  
DE FRANCE  
—1530—

# Hydrogène et autres carburants solaires du futur Du soleil, de l'eau et des catalyseurs

**Marc Fontecave**

*Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, Université Joseph Fourier, CNRS, CEA/DSV/iRTSV  
CEA-Grenoble 17 rue des martyrs 38054 Grenoble cedex 9, France  
mfontecave@cea.fr; Phone: (0033)438789103 ; Fax: (0033)438789124*

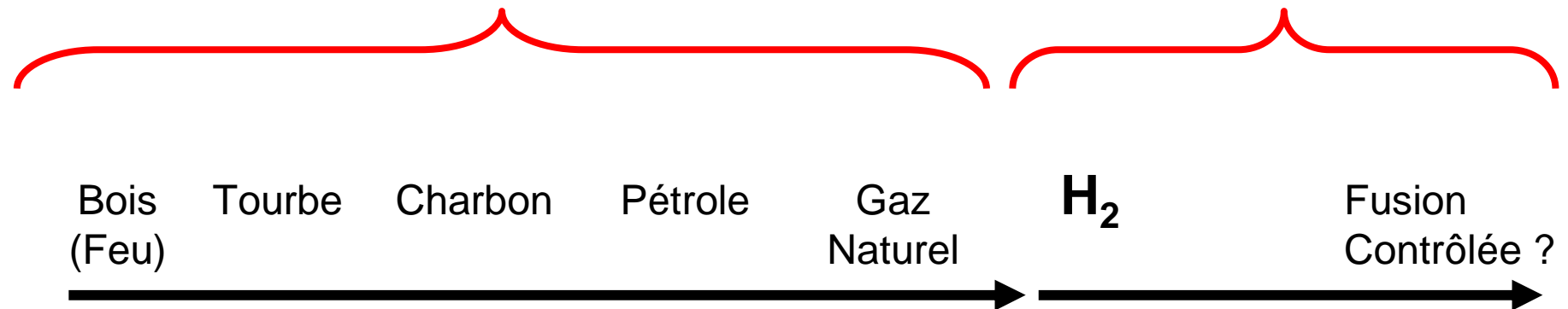
*Collège de France, 11 Place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05*



# L'Hydrogène, combustible du futur ?

ère du Carbone

ère de l'Hydrogène



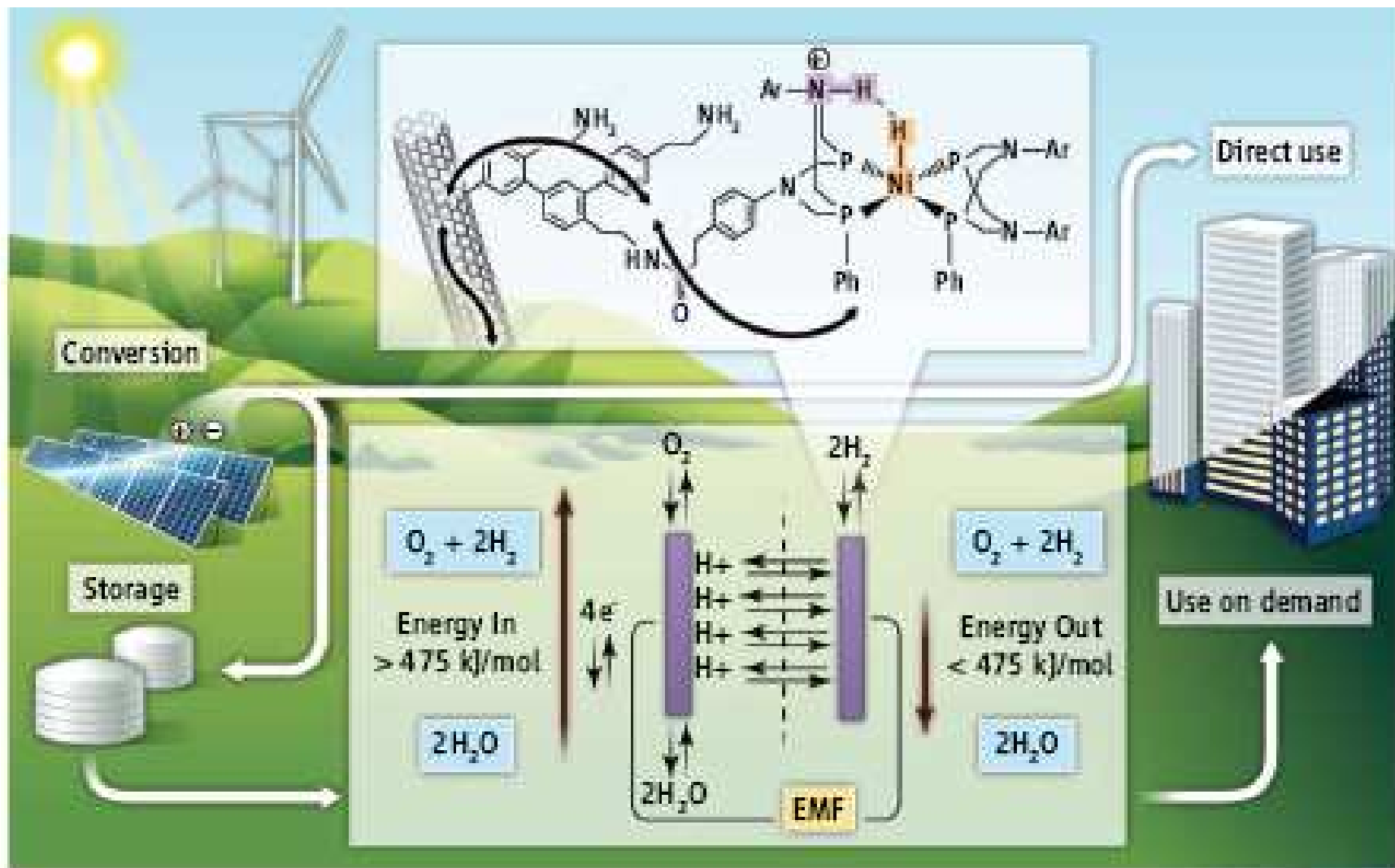
↑  
18<sup>e</sup> siècle  
Révolution industrielle  
Machine à vapeur

↑  
Fin 19<sup>e</sup> siècle  
Moteur à combustion

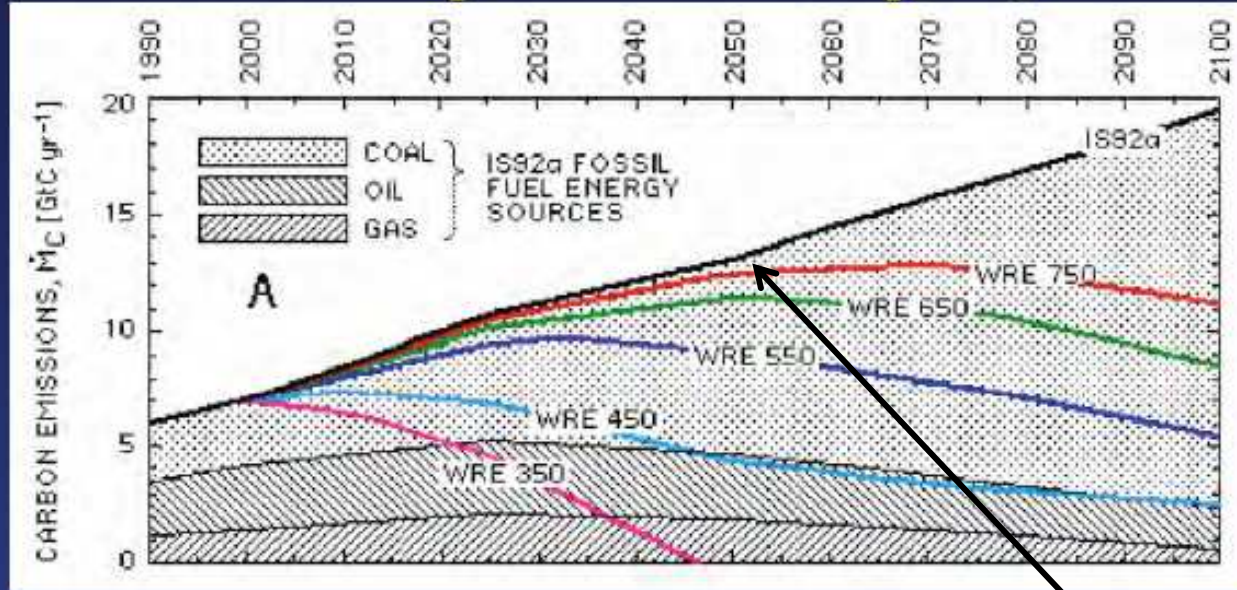
**Pencroff:** « et qu'est ce qu'on brulera à la place du charbon ? »

**Cyrus Smith:** « l'eau! Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir...Ainsi donc rien à craindre ».

Jules Verne, *L'Île Mystérieuse*, 1874

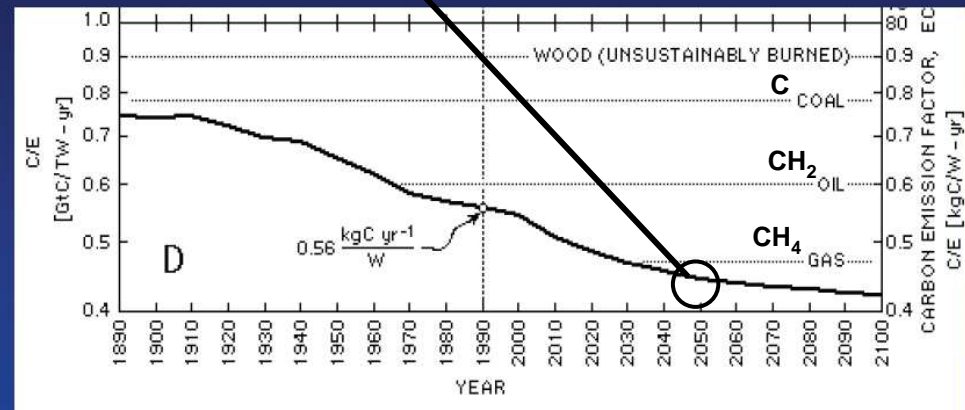


## CO<sub>2</sub> Emissions vs CO<sub>2</sub>(atm)



La limite **450-550ppm CO<sub>2</sub>** nécessite une réduction massive des émissions de CO<sub>2</sub> (avec une intensité C de 0.45 kg of C/W.an)

### Quantité de CO<sub>2</sub>(kg) par an et par W de puissance produit



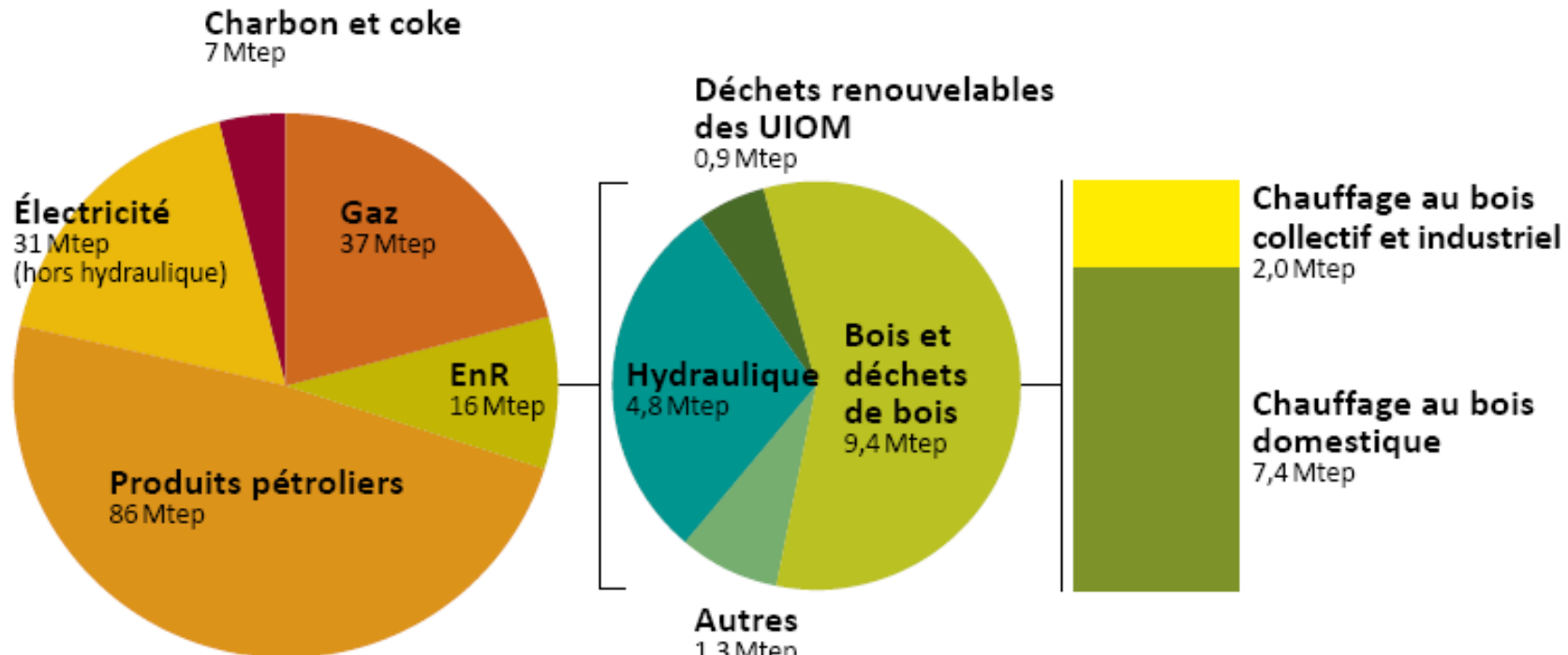
C/E: carbon-to-energy ratio ↓ : décarbonisation

M. I. Hoffert et. al., Nature, 1998, 395, 881

# La Biomasse en France

## Mix énergétique de la consommation finale en France en 2006

source : DGEC



### Biocarburants (0,67 Mtep)

- Biodiesel: 680 000 Ha de Colza, 54 000 Ha de Tournesol
- Ethanol: 20 000 Ha de Blé, 22 000 Ha de betterave

Bois et résidus du bois (9,3 Mtep)

Biogaz (0,23 Mtep)

Résidus de récoltes (0,12 Mtep)

A comparer aux 51 Mtep pour les transports et 3 Mtep pour l'agriculture (hors intrants)



# La biomasse dans la production d'électricité française

