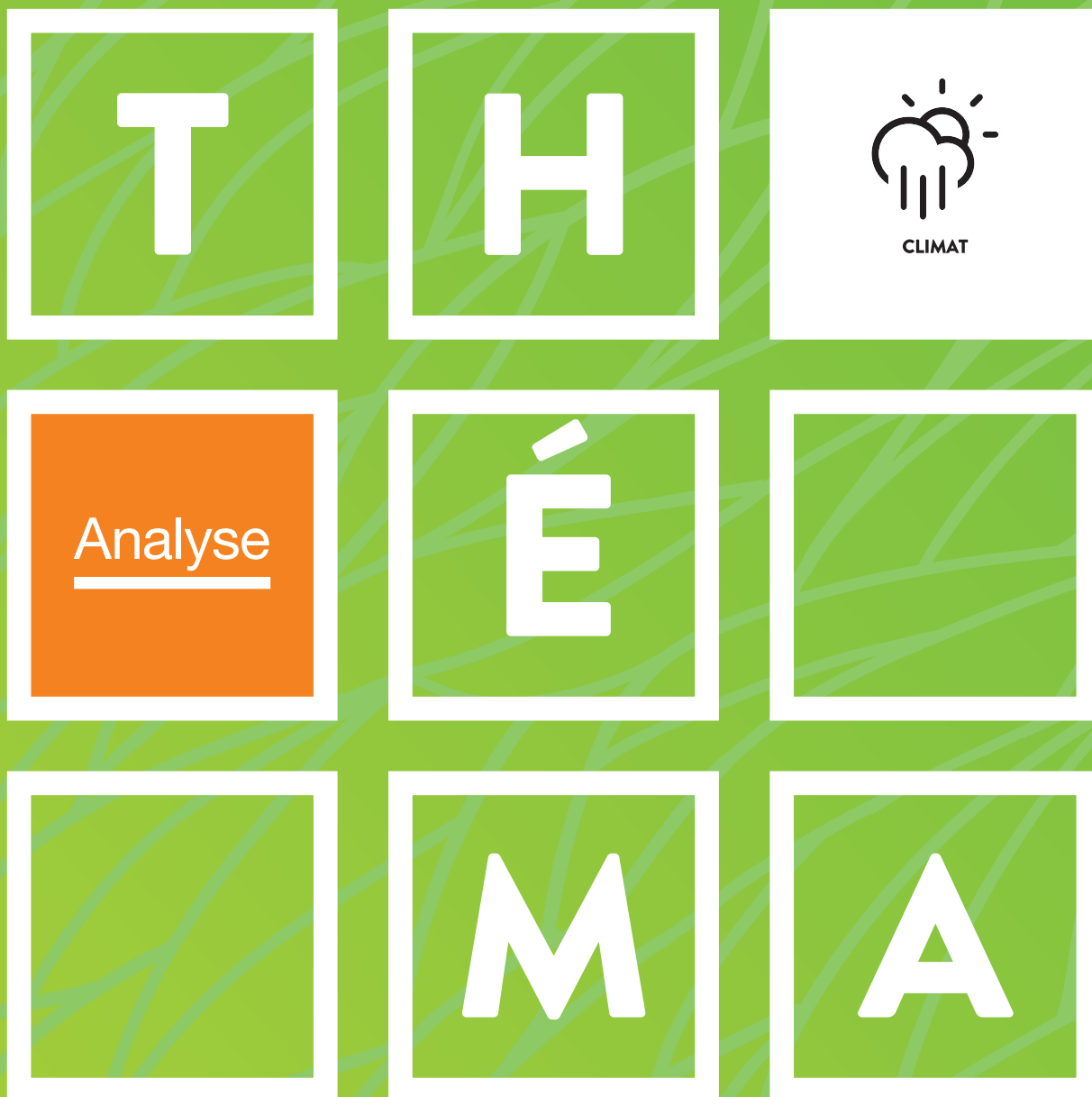


**MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT, DE L'ÉNERGIE ET DE LA MER,
EN CHARGE DES RELATIONS INTERNATIONALES SUR LE CLIMAT**



commissariat général au développement durable

**Colloque « Biomimétisme et chimie durable »,
10 novembre 2015**

Quelles voies de recherches pour la catalyse de
l'hydrogène et la valorisation du dioxyde de carbone ?

sommaire

Colloque « Biomimétisme et chimie durable », 10 novembre 2015

Quelles voies de recherches pour la catalyse de l'hydrogène et la valorisation du dioxyde carbone ?

- 05 - Introduction
- 09 - Quand le vivant inspire le chimiste pour la transition énergétique
- 13 - Oxydation et production de dihydrogène : leçons de la nature
- 17 - Technologies de l'hydrogène :
bio-inspiration et photosynthèse artificielle
- 21 - Développement de l'hydrogène énergie : rôle et défis de la catalyse
- 25 - L'hydrogène énergie : regards croisés
- 31 - Nouvelles transformations catalytiques
pour le recyclage chimique du CO₂
- 35 - Valorisation du dioxyde de carbone : regards croisés
- 41 - Conclusion
- 43 - Annexe 1 : laboratoire d'excellence Arcane
- 45 - Annexe 2 : CEEBIOS, Centre européen d'excellence en biomimétisme

Document édité par :
**La Direction de la recherche
et de l'innovation
Service de la recherche**

contributeurs

MF

Marc **Fontecave**
Collège de France

FB

Françoise **Barbier**
Air Liquide R&D

CL

Christophe **Léger**
CNRS

Animation du colloque :
Alain Renaudin (NewCorp Conseil)

TC

Thibault **Cantat**
CEA

VA

Vincent **Artero**
CEA

Coordination éditoriale :
Gwendoline **Vallez** (Labex Arcane)
Thibault **Prévost** (CGDD/DRI)

avant-propos



Chacun sait la place essentielle qu'occupe l'industrie chimique dans notre économie : pourvoyeuse, en amont, des substances et matériaux nécessaires aux activités des autres secteurs (automobile, construction, aéronautique, emballage, engrais, etc.), elle fournit, en aval, une multitude de biens de consommation courante (cosmétiques, détergents, peintures et vernis, colles, etc.).

Si cette industrie repose encore massivement aujourd'hui sur l'exploitation des hydrocarbures, elle pourrait faire demain du dioxyde de carbone la ressource première de ses activités et devenir ainsi un acteur résolu de la lutte contre le changement climatique.

Une telle révolution ne sera possible que si la recherche apporte des réponses tangibles au défi que constitue la transformation soutenable, à partir de sources d'énergies renouvelables, du dioxyde de carbone en molécules à valeur ajoutée.

Le monde du vivant, dont les principales ressources primaires sont l'énergie solaire et le dioxyde de carbone, doit pouvoir nous y aider. Cette conviction est celle qu'ont voulu partager les chercheurs et industriels réunis en 2015 par le Commissariat général au développement durable dans le cadre d'un colloque, dont nous publions ici les *Actes*.

Puissent les ambitions et les perspectives dessinées par ces acteurs pionniers en inspirer beaucoup d'autres pour inventer la chimie de demain.

— **Laurence Monnoyer-Smith**

COMMISSAIRE GÉNÉRALE AU DÉVELOPPEMENT DURABLE

introduction

Patrice Bueso
Ministère de l'Environnement,
de l'Énergie et de la Mer



introduction

Au nom du ministère chargé de l'Environnement, j'ai le plaisir d'ouvrir le colloque Biomimétisme et chimie durable, première manifestation, au niveau national, dédiée spécifiquement au rapport entre biomimétisme et chimie verte, dans un lieu qui n'est pas tout à fait le fruit du hasard : le centre de congrès de la Maison de la chimie, une fondation vouée depuis plus de 80 ans à la promotion de la science chimique, théorique et appliquée.

Je tiens à remercier chaleureusement tous ceux qui ont rendu possible la tenue de cet événement : le Labex Arcane et ses membres, Éric Saint-Aman, Vincent Artero et Gwendoline Vallez en particulier, organisateurs de cette manifestation à nos côtés ; Marc Fontecave du Collège de France, qui introduira et clôturera cette journée ; le personnel de la Maison de la chimie pour leur accueil ; Alain Renaudin de chez NewCorp Conseil, animateur de l'événement ; tous les intervenants, les doctorants qui présenteront leurs recherches, et bien sûr vous tous ici présents.

Le colloque qui nous réunit aujourd'hui est centré sur deux thématiques : la catalyse soutenable de l'hydrogène et la valorisation durable du dioxyde de carbone (CO₂). Cette manifestation arrive à point nommé, quelques semaines avant la tenue de la COP21 à Paris et deux mois après la promulgation de la loi relative à la transition énergétique pour une croissance verte.

C'est une loi, rappelons-le, qui vise à engager la France dans la voie d'une croissance respectueuse de l'environnement, sobre en ce qui concerne la consommation de ressources et de carbone, efficace sur le plan énergétique, socialement inclusive, soutenant le potentiel d'innovation des entreprises et garante de leur compétitivité. Une loi qui lutte contre le changement climatique et qui valorise les nouvelles technologies dans le domaine des énergies renouvelables en particulier. Une loi qui fixe d'importants objectifs pour réussir cette transition, en matière de réduction des émissions de gaz à effet de serre – réduction de 40 % en 2030, et division par quatre à l'horizon 2050, par rapport à la référence de 1990 ; en matière également de production d'énergies renouvelables, avec une part de ces dernières à 32 % de notre consommation énergétique finale en 2030 et une part des biocarburants, en particulier hydrogène et biogaz, à 15 % de la consommation finale de carburants. Vous savez tous ici combien l'atteinte de ces objectifs nécessite des progrès dans de multiples domaines, en particulier dans ceux du stockage de l'énergie auxquels contribuent les recherches valorisées aujourd'hui sur l'hydrogène. Enfin, c'est une loi qui réaffirme le rôle de la recherche et de l'innovation dans la politique énergétique française et qui précise les modalités d'élaboration d'une stratégie nationale de recherche énergétique.

C'est dans ce contexte que le biomimétisme est reconnu par le Commissariat général au développement durable comme contributeur à cette transition. Cette démarche d'inspiration du vivant en recherche et pour une innovation soutenable, nous essayons d'en valoriser le potentiel depuis 2011 au travers d'événements comme celui-ci ou de

publications sur le sujet. Cette approche était d'ailleurs déjà présente dans la *Stratégie nationale de transition écologique vers un développement durable 2015-2020* : dans son axe « Orienter la production de connaissances, la recherche et l'innovation vers la transition écologique », le biomimétisme est en effet mis en avant comme une démarche consistant à « aller chercher notre inspiration, pour une innovation durable, dans la nature, où l'on trouve des stratégies à la fois performantes, efficaces et résilientes pour synthétiser et dégrader des matériaux, se fixer ou se déplacer, stocker ou distribuer l'énergie, traiter l'information, organiser les réseaux et les échanges, et bien d'autres choses encore. Outre les autres enjeux de la biodiversité, il y a là de formidables gisements d'innovation pour les entreprises, les réseaux d'infrastructures, l'aménagement du territoire et l'agriculture. En France, des réseaux de recherche, de diffusion de la connaissance, ou encore d'appui aux développements normatifs internationaux se structurent, à travers des clusters, des pôles de compétences, des associations spécialisés et une commission française de normalisation dédiée, pour accompagner les entreprises et les territoires dans ce nouveau champ, par nature transdisciplinaire, de l'innovation. » C'est enfin une démarche qui peut susciter demain des innovations de rupture dans l'un des secteurs fondamentaux de notre économie pour la réussite de cette transition énergétique : l'industrie de la chimie.

Le présent colloque sert, de notre point de vue, trois ambitions principales. La première est de rendre plus visible, au niveau français, la démarche biomimétique en recherche-développement, son potentiel en matière d'innovation et de durabilité, auprès des acteurs de l'industrie et de la recherche en chimie ; si quelques initiatives de R&D intégrant ces approches existent aujourd'hui, celles-ci restent souvent isolées et malheureusement peu valorisées. La deuxième ambition est de faire émerger des sujets de recherches bio-inspirées structurants pour la filière de l'industrie chimique, en réponse aux enjeux de la transition énergétique et du développement durable. On les a rappelés : la lutte contre le changement climatique, l'économie des ressources, la décarbonation d'énergie. Nous espérons qu'à travers tous les sujets qui seront évoqués aujourd'hui, de nouvelles pistes de recherches seront poursuivies sur des voies catalytiques soutenables de production d'hydrogène et de valorisation du CO₂. Enfin, la troisième ambition est de consolider des partenariats public-privé – dont nous souhaitons qu'ils se nouent sur le long terme – en soutien aux travaux de recherche émergents sur ces thématiques porteuses, et à la mesure des enjeux qui s'offrent à nous et que je viens de rappeler.

Gageons que cette journée concoure à renouveler en substance les voies de recherches – académiques et industrielles – du domaine de la chimie.

Je vous remercie une nouvelle fois de vos contributions et vous souhaite, tout au long de cette journée et au-delà, de fructueux échanges.

10 novembre 2015

Colloque Biomimétisme & chimie durable

Maison
de la Chimie
Paris



partie 1

Quand le vivant inspire le chimiste pour la transition énergétique

Marc Fontecave, Collège de France



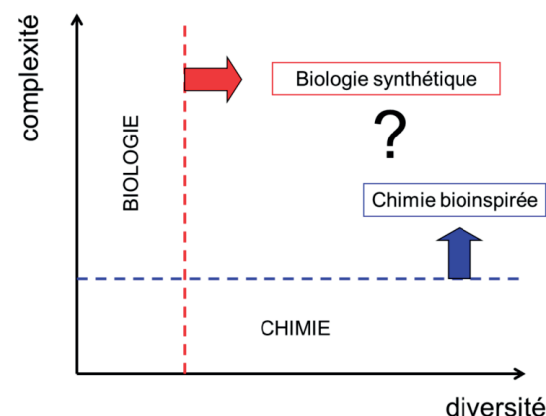
partie 1 : quand le vivant inspire le chimiste pour la transition énergétique

Le point de départ, le socle de la démarche biomimétique ou bio-inspirée, c'est une machine vivante avec des performances exceptionnelles, issues de quatre milliards d'années d'évolution.

Qu'il s'agisse des molécules et macromolécules biologiques, des voies de biosynthèse, de tous les métabolismes, et de tous ces processus absolument magiques de réplication, de régulation, d'adaptation, de réparation, tout cela est parfaitement remarquable. Ces processus opèrent dans des conditions de température et de pression fixées avec un solvant unique qui est l'eau, avec une exigence de composants non toxiques et sur la base des éléments chimiques disponibles à la surface de la Terre. À l'origine, très peu de molécules étaient présentes et les seuls substrats de départ étaient des petites molécules comme l'eau, le dioxyde de carbone (CO_2), le diazote, à partir desquelles il a fallu construire une complexité. Le système vivant est essentiellement moléculaire, mais il y a aussi des matériaux du vivant : os, nacre...

Le biomimétisme, ou la bio-inspiration, copie et « invente » de nouvelles molécules, de nouveaux processus. Pour cela, il est nécessaire de comprendre les phénomènes et cela explique la très grande exigence qui est associée à cette démarche : il faut rentrer dans cette complexité du vivant, l'étudier donc, pour la décrypter afin de mieux la mimer ou de mieux s'en inspirer. J'aime beaucoup cette présentation de Jean-Marie Lehn (J-M Lehn, Supramolecular Chemistry, 1995, 1st édition, VCH) : le monde de la chimie est un monde de complexité limitée, mais de diversité presque infinie.

Figure 1 : chimie bio-inspirée et biologie synthétique : au croisement de la complexité et de la diversité



Sources : D'après JM Lehn

Aujourd'hui, les chimistes sont capables de synthétiser à peu près n'importe quelle molécule, si on leur en laisse le temps. En revanche, le monde du vivant est un monde où la diversité est limitée (il y a quelque vingt acides aminés, et quatre bases nucléiques dans l'ADN...). C'est pourtant un système d'une très grande complexité. Ce à quoi le diagramme précédent (figure 1) invite le chercheur que je suis, c'est à explorer le vaste espace vierge, où cohabitent complexité de la chimie et diversité du vivant. La biologie synthétique peut nous amener vraisemblablement – elle le fait déjà – à repousser certaines limites de la diversité dans le vivant. La chimie bio-inspirée peut s'inscrire dans cette démarche de complexification et de diversification. La philosophie du chimiste bio-inspiré à laquelle j'adhère n'est pas tant de se restreindre aux éléments chimiques ou aux combinaisons d'atomes et de molécules qu'on voit dans le système vivant, mais plutôt de comprendre les principes biologiques d'organisation, de structure et de composition chimique, de fonctionnement, pour ensuite les traduire, les reproduire – y compris avec des éléments ou des molécules, voire des assemblages de molécules, qui sont assez éloignés des systèmes naturels d'origine. Par exemple, on peut mimer un site biologique à base de nickel par un complexe de cobalt. Quelques exemples classiques dans le domaine des matériaux comprennent les cristaux photoniques, qui sont inspirés des matériaux donnant leurs couleurs aux papillons, le velcro à partir du fruit de bardane, des adhésifs dérivés des fils de l'araignée...

Dans le cadre de la problématique de la transition énergétique, le phénomène biologique qui peut nous inspirer, c'est la photosynthèse. La démarche bio-inspirée consiste alors à élaborer des systèmes de photosynthèse artificielle. La photosynthèse naturelle est un mécanisme, un processus de stockage à grande échelle d'une énergie renouvelable, intermittente, qu'est l'énergie solaire. L'un des enjeux majeurs de l'utilisation des énergies renouvelables, c'est le stockage, à cause de l'intermittence. Les besoins en stockage sont assez impressionnants et on est encore très loin de répondre à ces besoins. Or un certain nombre d'organismes vivants à la surface de la terre, très abondants, plantes, micro-algues, cyanobactéries, sont capables d'utiliser l'énergie solaire par un mécanisme qui combine du CO_2 de l'atmosphère et de l'eau pour produire une multitude de molécules carbonées. Les micro-algues peuvent ainsi produire de grandes quantités de lipides. Le stockage énergétique, cela peut être aussi de l'hydrogène à partir de la décomposition de l'eau. Toutes ces molécules de la biomasse résultent de la capture de l'énergie solaire et en constituent un moyen de stockage. Au départ de ce processus, le soleil irradie un photosystème, il y a active des électrons qui sont extraits de l'eau, avec formation de l'oxygène comme sous-produit. Ces électrons sont ensuite utilisés pour réduire le NADP^+ et produire un réducteur chimique, le NADPH , qui est l'intermédiaire permettant de fixer le CO_2 et de produire toute la biomasse. En même temps, ce processus crée un gradient de protons à travers la

membrane, qui déclenche l'activité de l'ATP-synthase et produit de l'ATP, l'un des carburants cellulaires les plus importants. Pour expliciter la puissance de la chimie, je voudrais décrire ce qui est l'une des œuvres pionnières de la chimie bio-inspirée. Il s'agit des travaux de Devens Gust et de Tom et Ana Moore (Nature 392, 479-482, 2 April 1998). Ces chimistes ont été capables de créer des vésicules à l'intérieur desquelles ils ont introduit des systèmes moléculaires synthétiques réalisant des séparations de charges photo-induites. Sous irradiation lumineuse, ce système, purement synthétique, est capable de créer le même gradient de protons à travers la membrane de la vésicule que dans un système naturel. En introduisant une ATP-synthase dans la membrane, ils ont ensuite créé une sorte de cellule très simple purement biomimétique, qui peut stocker l'énergie solaire sous la forme d'ATP. On peut imaginer que ces systèmes pourraient être développés pour faire des cellules artificielles synthétiques, qui, un jour, peut-être, produiront des carburants par exemple. La photosynthèse artificielle, c'est ainsi mettre au point des systèmes qui collectent les photons solaires, qui utilisent cette énergie pour fabriquer une sorte de courant électrique et qui utilisent ce courant pour oxyder l'eau d'un côté produisant de l'oxygène, et pour synthétiser un carburant, un carburant solaire, de l'autre côté. Il faut donc assembler des collecteurs de lumière, et des catalyseurs qui accélèrent ces réactions complexes, cinétiquement contraintes. Dans ce domaine en particulier, la chimie bio-inspirée peut apporter des solutions. Aujourd'hui, les catalyseurs utilisés sont à base de métaux nobles et l'enjeu est bien de remplacer ces métaux nobles peu abondants, très chers, par des métaux plus abondants, moins chers comme le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel. Ce sont ces métaux que l'on retrouve au site actif des enzymes et qui participent aux réactions de production et d'oxydation de l'hydrogène, de réduction d'oxygène et d'oxydation de l'eau, de fixation de diazote ou de réduction du CO_2 ...

Dans la nature, les molécules carbonées à haute densité énergétique proviennent du CO_2 , transformé dans le processus de photosynthèse. Évidemment, une première question se pose : peut-on simplement prendre les molécules de la biomasse pour faire, par exemple, des biocarburants ? La réponse viendra en la matière des biotechnologies. Du côté des applications de la chimie, l'idée est de combiner énergie solaire, CO_2 et eau, au sein de dispositifs renfermant des catalyseurs et des matériaux photosensibles, pour fabriquer des composés de la chimie fine, des carburants, des polymères. De très nombreux produits pourraient être construits à partir de cette approche bio-inspirée de la photosynthèse. Le département de l'énergie de l'administration fédérale américaine a investi en 2011 quelque 110 millions de dollars dans des projets de valorisation du CO_2 ; la Chine vient d'annoncer un plan de recyclage du CO_2 à partir des cimenteries, des centrales thermiques au charbon, des aciéries et des usines de papier à hauteur de 4,5 milliards de dollars sur les cinq prochaines années (Nature 526, 628-630, 29 October 2015)...

Au fond, l'idée pourrait être d'aller vers quelque chose de plus « simple » que la photosynthèse naturelle, mais de plus complexe que l'approche chimique classique : en développant des systèmes à la fois mimétiques – les électrons extraits de l'eau seraient utilisés pour réduire du CO_2 en molécules intéressantes, riches en énergie – et bio-inspirés – le système chimique final gagnerait en complexité tout en restant plus simple que le système naturel ; il pourrait par ailleurs incorporer des molécules différentes de celles du système naturel originel. On peut citer en exemples les colorants aujourd'hui privilégiés pour la collection des photons, distincts des colorants naturels, ou encore les semi-conducteurs complètement inorganiques.

L'avenir de la chimie bio-inspirée se construira peut-être sur un compromis équilibré entre complexité des processus et diversité des éléments qui y participent.

partie 2

Oxydation et production de dihydrogène : leçons de la nature

Christophe Léger, CNRS



On sait depuis le XIX^e siècle produire de l'électricité en oxydant le dihydrogène, grâce à ce que l'on appelle aujourd'hui une pile à combustible. Ces dispositifs sont chers, à cause du coût des catalyseurs et de la membrane qui sépare les deux compartiments de la pile et, en outre, ils vieillissent mal. Par ailleurs, la production de dihydrogène est issue principalement aujourd'hui de l'industrie pétrolière. La nature pourrait aider à résoudre ces problèmes. En effet, la plupart des micro-organismes produisent ou oxydent le dihydrogène en lien avec leur métabolisme bioénergétique. Ces réactions sont catalysées par des enzymes appelées « hydrogénases », isolées pour la première fois dans les années 1930, caractérisées par un grand nombre de techniques biophysiques depuis le début des années 1980, cristallisées pour en déterminer la structure pour la première fois en 1995 et, plus récemment, il y a quelques mois seulement, à une résolution atomique. L'étude des hydrogénases est l'un des sujets de recherche historiques de l'unité de recherche du CNRS et de l'Université Aix-Marseille dans laquelle je travaille, le laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines (<http://bip.cnrs-mrs.fr>), mais aussi des communautés française et européenne de chimie bioinorganique (frenchbic.cnrs.fr).

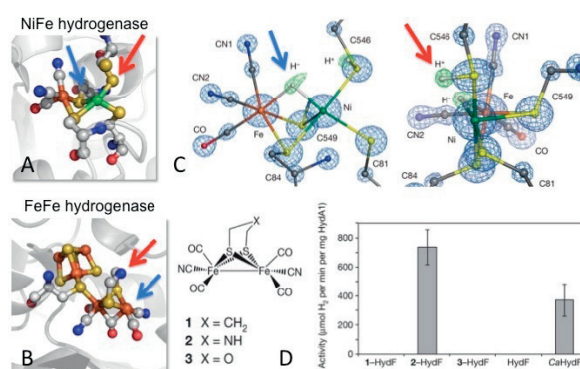
Nous décrivons ici les structures de ces enzymes, et leurs mécanismes et performances catalytiques. Nous verrons que ces dernières mettent la barre très haut pour le chimiste qui souhaite synthétiser des catalyseurs reproduisant ces activités.

Trois voies métaboliques permettent la production biologique d'hydrogène : la fermentation par des bactéries anaérobies ; la photosynthèse dans certaines bactéries ou microalgues (il faut alors détourner les électrons issus de l'oxydation photosynthétique de l'eau) ; la fixation bactérienne du diazote grâce à l'enzyme appelée nitrogénase, qui produit de l'hydrogène en même temps qu'elle réduit l'azote en ammonium. Bien que la plupart des bactéries produisent du dihydrogène, on ne voit jamais dans la nature de bulles d'hydrogène, alors que l'on peut voir des bulles d'oxygène dues à la photosynthèse : c'est parce que l'hydrogène produit est immédiatement réoxydé, en lien avec la production d'ATP par les microorganismes. Dans les bactéries anaérobies sulfato-réductrices, les électrons sont transférés vers le sulfate ; dans les bactéries « knallgas », c'est le dioxygène qui accepte les électrons.

Il existe deux types d'hydrogénases selon que leur « site actif », la partie de l'enzyme où s'effectue la réaction chimique, contient comme éléments métalliques du nickel et du fer (dans les « hydrogénases nickel-fer ») ou seulement du fer (dans les « hydrogénases fer-fer »). Le site actif Ni-Fe (figure 1A) est constitué de deux ions métalliques pontés par les soufres de deux cystéines, et le nickel est aussi attaché à la protéine par deux autres cystéines ; l'ion fer est coordonné par des ligands carbonyle et cyanure, qui rappellent plutôt la chimie organométallique, mais que l'on retrouve aussi au site actif des hydrogénases Fe-Fe (figure 1B). Celui-ci est un agrégat dinucléaire attaché par le soufre d'une cystéine à un agrégat 4Fe4S. Un ligand azadithiolate est positionné entre

les deux ions fer. Des calculs de dynamique moléculaire (cf. <http://wp.me/p4Gdcg-2o>) montrent que le site actif et son environnement sont beaucoup plus flexibles que ne le suggèrent les images de la figure 1, et cette flexibilité a des conséquences fonctionnelles. Cette description des deux types de sites actifs a été l'aboutissement d'années de recherche et de la combinaison d'un grand nombre de résultats expérimentaux de biochimie, d'analyses élémentaires, de spectroscopie, et, évidemment, de cristallographie.

Figure 1 : sites actifs des hydrogénases NiFe et FeFe



Note : Les flèches bleues et rouges indiquent la localisation des hydrures et protons, respectivement, formés par rupture hétérolytique de la liaison H-H. L'encadré C montre une structure cristallographique du site actif (adapté avec la permission de Macmillan Publishers Ltd: Ogata et al, Nature, 520 571 (2015)). L'encadré D montre la structure de clusters synthétiques qui peuvent être insérés dans une enzyme pour produire des formes modifiées. Le remplacement de l'azote du point azadithiolate par un carbone ou un oxygène abolit l'activité catalytique (adapté avec la permission de Macmillan Publishers Ltd: Berggren et al, Nature 499 66 (2013), copyright 2013).

Une des façons de tester l'activité des hydrogénases est de les attacher sur des électrodes, de telle sorte que le transfert d'électrons est direct (cf. « L'électrochimie, un outil pour étudier les mécanismes enzymatiques », L'Actualité Chimique, 392, 9-15 (2015)). Dans cette configuration, si le potentiel d'électrode est suffisamment élevé, l'hydrogène est oxydé, les électrons sont transférés vers l'électrode, et l'on mesure un courant positif proportionnel à la vitesse d'oxydation du dihydrogène. Dans des conditions réductrices, l'apparition d'un courant négatif résulte de la réduction catalytique des protons. De telles études électrochimiques ont permis de mettre en évidence un certain nombre de caractéristiques remarquables des hydrogénases. (1) L'oxydation ou la production de dihydrogène démarrent dès que l'on écarte le potentiel d'électrode du potentiel d'équilibre : la catalyse opère donc sans surtension, sans perte d'énergie. (2) Les fréquences de turnover de ces enzymes sont extrêmement élevées : les hydrogénases peuvent oxyder ou produire des milliers de molécules de dihydrogène par

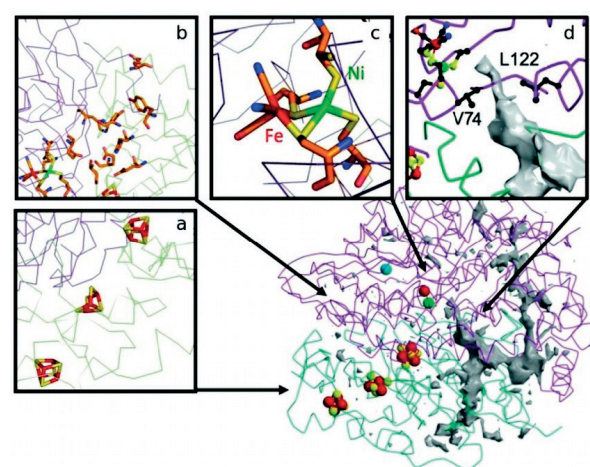
seconde et les « capturer » même quand elles sont très diluées (jusqu'à des concentrations de l'ordre du nanomolaire dans le cas de certaines enzymes). (3) Elles fonctionnent dans des conditions physiologiques ; il s'agit de conditions très douces dans le cas des organismes « mésophiles » ; dans les organismes extrémophiles au contraire, le pH physiologique peut être très acide et/ou la température optimale voisine de 95 °C.

Une différence majeure entre le mécanisme d'oxydation de l'hydrogène par ces enzymes et par le platine est que, dans les hydrogénases, le dihydrogène est coupé de façon hétérolytique en un proton et un hydruure, alors que la rupture de liaison sur le platine est homolytique. Le caractère hétérolytique du clivage a initialement été mis en évidence à partir de l'observation que l'enzyme peut transformer le dideutérium en dihydrogène en utilisant les protons du solvant. Cette réaction peut être suivie en mesurant par spectroscopie de masse l'évolution des concentrations en D_2 , HD et H_2 . Le mécanisme de cette réaction est que D_2 est d'abord coupé en D- et D^+ ; le deutéron est échangé avec un proton, et la recombinaison conduit à la formation de l'intermédiaire HD ; un deuxième échange D^+/H^+ conduit à la formation de H_2 . Au cours de l'oxydation de H_2 dans les hydrogénases Ni-Fe, l'intermédiaire hydruure se fixe de façon pontante entre le nickel et le fer et le proton est transféré sur le soufre d'une cystéine liant le nickel. Dans les hydrogénases Fe-Fe, l'hydruure est coordonné de façon terminale sur un ion fer et le proton est transféré sur l'azote du ligand dithio-méthylamine. Ces événements ont été mis en évidence expérimentalement de nombreuses façons. Dans le cas des hydrogénases Ni-Fe par exemple, la résolution de certaines structures cristallines est telle que les espèces hydrogénées peuvent être détectées et localisées précisément (figure 1C). Dans le cas des hydrogénases Fe-Fe, on a observé récemment que l'activité décroît très fortement si l'on remplace l'atome d'azote du pont azadithiolate par un carbone ou un oxygène (figure 1D). Cela montre que cet atome d'azote est indispensable pour accepter le proton qui provient de la coupure hétérolytique du dihydrogène, et confirme ainsi les hypothèses antérieures basées sur des structures cristallines et des analyses spectroscopiques poussées.

Le site actif est évidemment le point focal pour le chimiste inorganicien. Il faut cependant garder à l'esprit que les hydrogénases sont beaucoup plus grosses, beaucoup plus complexes et certainement beaucoup plus intéressantes que leur seul site actif. Ces enzymes ont un poids moléculaire qui varie entre 50 et 600 kDa, et sont constituées d'une à dix-huit protéines assemblées dans un complexe qui incorpore au minimum l'un des deux sites actifs inorganiques représentés sur la figure 1, et dans certains cas de nombreux autres cofacteurs organiques et/ou inorganiques. Le site actif est enfoui à l'intérieur de la protéine et connecté au solvant par des cavités hydrophobes qui guident la diffusion intramoléculaire de l'hydrogène par une série d'acides aminés protonables qui permettent le transfert de protons à longue

distance, et par un chapelet de centres redox fer-soufre qui servent de médiateurs pour le transfert d'électrons entre le site actif et le partenaire rédox de l'enzyme (figure 2). Le mécanisme catalytique de l'hydrogénase fait donc intervenir des étapes de natures très différentes, dont certaines se produisent à distance du site actif. On ne peut pas savoir a priori laquelle de ces étapes est la plus lente et détermine donc les propriétés catalytiques de l'enzyme. Dans plusieurs cas bien documentés, des éléments structuraux éloignés du site actif déterminent les propriétés du catalyseur. Par exemple, la modification par mutagenèse dirigée d'acides aminés qui tapissent le canal de diffusion de l'hydrogène de l'hydrogénase Ni-Fe de *D. fructosovorans* (figure 2d) ralentit fortement la diffusion des petites molécules dans ce canal et diminue de la même façon la vitesse maximale de production d'hydrogène, parce que la vitesse de cette réaction est limitée par la vitesse de diffusion de H_2 depuis le site actif vers le solvant. Les mêmes mutations n'ont pas d'effet sur la vitesse maximale d'oxydation de H_2 , qui n'est pas limitée par l'étape de diffusion de H_2 depuis le solvant vers le site actif (Abou Hamdan *et al*, J. Am. Chem. Soc. 134 8368 (2012)). Un autre exemple est celui de la réaction de l'oxygène avec les hydrogénases Fe-Fe. Cette réaction est très étudiée parce que l'inhibition des hydrogénases par l'oxygène est un obstacle pour leur utilisation dans beaucoup d'applications.

Figure 2 : structure d'une hydrogénase Ni-Fe



Note : les squelettes des deux protéines qui forment le complexe sont représentés avec deux couleurs différentes, et détails des éléments structuraux impliqués dans le cycle catalytique : (a) le chapelet de centres Fe-S qui connecte « électriquement » le site actif au partenaire rédox de l'enzyme, (b) la série d'acides aminés impliqués dans le transfert de protons à longue distance, (c) le site actif et (d) le « tunnel » qui guide la diffusion intramoléculaire de H_2 (reproduit avec permission de Abou Hamdan *et al*, J Am Chem Soc. 134 8368 (2012), Copyright 2012 American Chemical Society).

partie 2 : oxydation et production de dihydrogène : leçons de la nature

Il a été montré récemment que des hydrogénases Fe-Fe distinctes (issues de bactéries ou de microalgues) réagissent avec le dioxygène de façons très différentes alors que leur site actif et son environnement sont très conservés, ce qui implique que des parties de la protéine éloignées du site actif déterminent cette propriété de l'enzyme (Orain *et al*, J. Am. Chem. Soc. 137, 12580 (2015)).

Nous avons expliqué ici que, dans la nature, le dihydrogène est utilisé dans un contexte énergétique pour produire de l'ATP, mais il n'est jamais stocké : le dihydrogène est produit et immédiatement réutilisé, soit à l'intérieur du même organisme, soit par des organismes qui font partie du même consortium bactérien. Ces réactions sont catalysées par des enzymes qui contiennent du fer seulement ou bien du nickel et du fer ; il existe cependant une grande diversité de

structures, de fonctions et de propriétés catalytiques à l'intérieur de ces deux grandes familles d'hydrogénases. Ces enzymes fonctionnent de façon très efficace (fréquences de turnovers très élevées même près de l'équilibre) et dans des conditions physiologiques variables (douces ou extrêmes). Les hydrogénases utilisent des métaux non nobles pour faire de l'activation hétérolytique de l'hydrogène en produisant un hydrure et un proton qui sont transférés immédiatement sur le site actif lui-même. Cette observation cruciale a inspiré la synthèse de catalyseurs chimiques, tels que le « catalyseur de Dubois » (Helm *et al*, Science 333 863 (2011)). Cependant, ces hydro-génases sont des objets d'une grande complexité structurale et fonctionnelle, et l'étude de leurs mécanismes catalytiques doit être envisagée au-delà de leur seul site actif, qui n'est qu'une toute petite partie de l'enzyme.

partie 3

Technologies de l'hydrogène : bio-inspiration et photosynthèse artificielle

Vincent Artero, CEA



La bio-inspiration peut-elle être appliquée aux technologies de l'hydrogène ? C'est la question qui est posée. Pour y répondre, nous décrivons ici dans un premier temps une approche de catalyse moléculaire, avec l'obtention d'un catalyseur particulièrement efficace pouvant être intégré au sein de piles à combustibles à membrane polymère. Dans un second temps, nous nous intéresserons au couplage d'une telle catalyse avec l'exploitation de la ressource solaire pour développer des systèmes de photosynthèse artificielle.

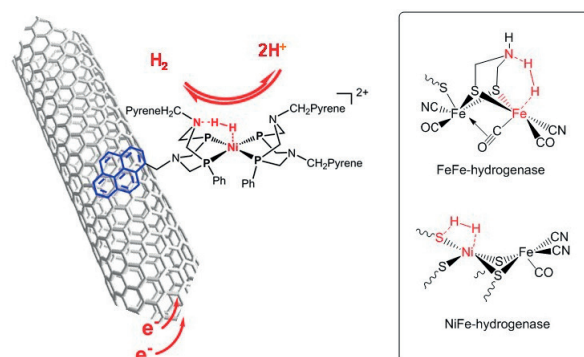
Les hydrogénases, ces catalyseurs naturels très efficaces et qui fonctionnent dans des conditions relativement douces malgré quelques contraintes, ont été évoquées précédemment (*partie 2*). Du côté applicatif, comme cela sera évoqué par Françoise Barbier (*partie 4*), des technologies existent qui, soit fonctionnent en conditions fortement acides et nécessitent d'utiliser du platine sous forme finement divisée (technologies d'électrolyse ou de pile combustible à membrane polymère, PEM), soit fonctionnent en conditions alcalines et peuvent exploiter des métaux peu chers, mais sont aussi peu flexibles et mal adaptées aux technologies de stockage des énergies renouvelables. La question est donc la suivante : puisque les hydrogénases fonctionnent avec ces métaux non nobles que sont le nickel et le fer, peut-on, dans une approche bio-inspirée, combiner le meilleur des deux technologies actuelles et développer des systèmes bio-inspirés qui vont utiliser des métaux abondants tout en permettant de développer des technologies flexibles, compactes et particulièrement efficaces ?

La première approche que l'on peut développer, c'est une approche biomimétique. Partant par exemple du site actif des hydrogénases nickel-fer, le chimiste va sélectionner la structure minimale qui est responsable au premier ordre de cette activité catalytique, c'est-à-dire le cœur nickel-fer et les deux ligands thiolates. Il va le reproduire *de novo* par la synthèse chimique avant de vérifier si cette molécule est capable de produire de l'hydrogène dans un dispositif d'électrolyse. Si c'est le cas, on s'intéresse alors au mécanisme mis en jeu au sein de modèles biomimétiques et, dans le meilleur des cas, le modèle synthétique reproduit non seulement la structure et l'activité de la biomolécule qui a servi d'inspiration (ici l'hydrogénase [NiFe]) mais aussi son mécanisme d'action intime. Un exemple de tel système biomimétique est fourni dans le poster de Deborah Brazzotto.

Avec cette approche biomimétique, on est souvent encore loin des performances qui seraient requises pour développer une technologie. Pour progresser, on peut affiner l'approche et ne garder comme source d'inspiration que le mécanisme catalytique mis en jeu au sein du site actif de l'hydrogénase. On sait que la molécule d'hydrogène y est produite grâce à une interaction entre un ligand hydruure, porté par un atome de nickel ou de fer, et un proton porté par un site basique, par exemple une fonction amine. Ainsi, en installant de tels relais de protons à proximité de sites capables de stabiliser des hydruures, les chimistes ont pu

développer plusieurs séries de catalyseurs particulièrement efficaces et rapides et qui travaillent près de l'équilibre thermodynamique. L'exemple le plus intéressant est la série de complexes développés par Dan DuBois aux USA et qui reposent sur un motif nickel-bisdiphosphine. Ces catalyseurs ont en effet été intégrés dans un contexte technologique.

Figure 1 : représentation schématique du matériau bio-inspiré à base de nanotubes de carbone et de complexes nickel-bisdiphosphine



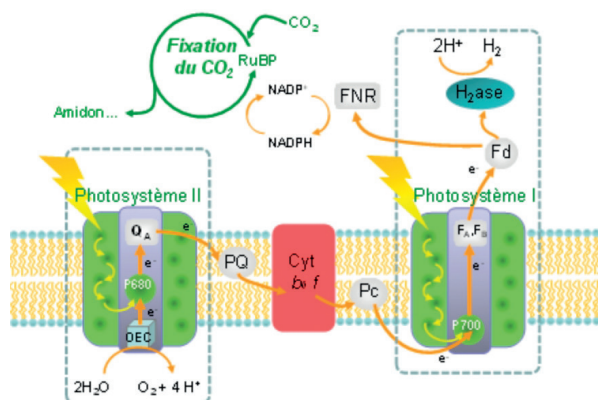
Note : L'encadré montre les sites actifs des hydrogénases qui ont inspiré la structure du catalyseur.

Sources : V. Artero, CEA

Un parallèle est souvent fait entre les approches bio-inspirées appliquées à la chimie et à l'hydrogène en particulier et l'histoire de l'aviation. S'il est possible d'utiliser les enzymes elles-mêmes pour développer des technologies, il y a certaines contraintes et personne, à part Nils Holgersson, n'a vraiment envisagé un jour d'exploiter directement la capacité des oiseaux à voler pour voyager. L'approche biomimétique permet de tester différents concepts, par exemple l'efficacité des ailes pour voler. Gustave Trouvé, en 1870, a pu faire un vol de 70 mètres avec un ornithoptère où l'on retrouve l'esprit du fameux croquis de Léonard de Vinci. Le premier avion a été développé par Clément Ader, qui a pu faire un premier vol de 200 mètres de long. Aux ailes biomimétiques, Clément Ader avait ajouté un moteur. On retrouve la même combinaison dans le modèle bio-inspiré qui allie le relais de protons biomimétique et la puissance des ligands phosphines en chimie organométallique, lesquels, combinés au centre Ni(II), permettent une catalyse très efficace avec une grande stabilité. Peut-on aller encore plus loin en intégrant ces catalyseurs dans des matériaux d'électrodes ? La réponse est oui. En greffant ce catalyseur bio-inspiré sur des nanotubes de carbone et en incorporant cet assemblage moléculaire dans un film de Nafion, on reproduit l'environnement du site actif au sein de l'enzyme, protégé par un polymère qui assure la logistique d'apport des protons jusqu'au site actif et connecté au reste de l'électrode

par le nanotube de carbone qui va jouer le même rôle que les centres fer-souffre du système naturel. En 2009, ce matériau a été testé dans des conditions technologiquement pertinentes, et s'est révélé être le premier (et à ce jour le seul) catalyseur sans métal noble capable de fonctionner de manière bidirectionnelle, c'est-à-dire à la fois pour la production d'hydrogène et son oxydation et à l'équilibre thermodynamique. Ce qui est très intéressant, c'est que les performances mesurées sont très proches de celles d'une hydrogénase adsorbée sur un matériau carboné. On est alors proche de l'équivalent du premier avion de Clément Ader. Ce matériau est extrêmement stable et, de plus, tout à fait tolérant au monoxyde de carbone, un poison du platine. Enfin, l'intégration de ce matériau bio-inspiré dans une pile à combustible opérationnelle a constitué une première pour un système à membrane polymère sans métal noble ! Plus récemment, en travaillant sur la formulation de ce matériau et en combinant les nanotubes de carbone avec des microfibrilles de carbones, on a pu obtenir un matériau d'électrode à structure hiérarchisée, plus épais et beaucoup plus poreux, qui permet une meilleure diffusion de l'hydrogène et donc délivre non plus 1-2 mA/cm² mais jusqu'à 40 mA/cm². Ces performances sont tout à fait comparables à celles du platine TANAKA qui est utilisé comme catalyseur dans les piles à combustibles commerciales. Ainsi, si on file la métaphore, la combinaison des nanotechnologies avec l'approche bio-inspirée permet d'obtenir l'équivalent d'un aéroplane tout à fait opérationnel, tel que ceux utilisés lors de la première guerre mondiale. En travaillant davantage sur la nanostructuration, on pourra probablement encore progresser vers l'équivalent d'un avion de ligne.

Figure 2 : schéma simplifié de la photosynthèse naturelle au sein de micro-algues capables de produire de l'hydrogène de manière transitoire



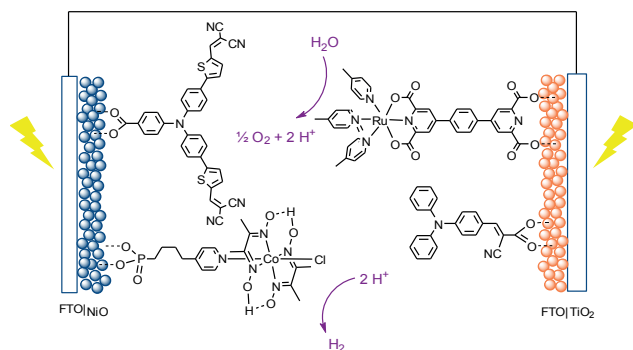
Sources : E. S. Andréiadis, CEA

Si, maintenant, on considère non plus l'utilisation mais la production d'hydrogène, un véritable défi est de pouvoir la coupler directement à l'exploitation de l'énergie solaire. Certains micro-organismes, notamment des micro-algues, sont capables de coupler oxydation de l'eau et production d'hydrogène via la photosynthèse. Il s'agit ici de combiner la catalyse enzymatique efficace dont on a déjà parlé et un mécanisme de conversion d'énergie lumineuse en un potentiel électrochimique, initié dans les chloroplastes des plantes ou des algues par l'absorption de lumière au niveau de pigments moléculaires (les chlorophylles) puis par une séparation de charges conduisant à l'établissement de l'équivalent d'un courant électrique. Ce principe de séparation de charge a déjà été mis en pratique dans deux technologies photovoltaïques matures, les cellules à colorants ou cellules de Grätzel et les cellules photovoltaïques organiques, qui n'attendent qu'une opportunité de marché pour pouvoir être déployées à grande échelle. Peut-on coupler ces technologies avec la catalyse et reproduire artificiellement le processus de photosynthèse ? Il y a déjà quelques exemples prometteurs : certains oxydes métalliques, combinés à des catalyseurs, peuvent réaliser la décomposition de l'eau en hydrogène avec de bons rendements. Une cellule tandem de photo-électrocatalyse développée à Lausanne utilise de l'oxyde de fer et une cellule à colorant pour décomposer l'eau avec un rendement de l'ordre de 5 %. Enfin de nombreuses équipes, en France et dans le monde, travaillent sur la mise au point d'une cellule photo-électrocatalytique complètement moléculaire qui combine colorants organiques et catalyseurs bio-inspirés. L'état de l'art est encore perfectible, avec des rendements de l'ordre de 3 %, et il y a encore beaucoup de marge de progrès en ce qui concerne l'intégration des concepts de chimie bio-inspirée dans ces dispositifs. On peut, par exemple, optimiser les transferts d'électrons entre les colorants et les catalyseurs en les couplant à des transferts de protons.

partie 3 : technologies de l'hydrogène : bio-inspiration et photosynthèse artificielle

Aujourd'hui, sans conteste, la technologie la plus mûre consiste à coupler photovoltaïque et électrolyse. C'est le principe de fonctionnement de la feuille artificielle que Dan Nocera (MIT puis Harvard University) a réalisée et qui reproduit des travaux plus anciens de John Turner au National Renewable Energy Laboratory (Colorado, USA). Alternativement, on peut coupler une cellule solaire à concentration et un électrolyseur à membrane polymère et obtenir un rendement global de conversion énergétique de 18 à 22 %. Dans ce contexte, les catalyseurs bio-inspirés qui ont été présentés plus haut peuvent aussi trouver leur place.

Figure 3 : structure d'une cellule de photosynthèse artificielle récemment décrite par le groupe de Licheng Sun, KTH, Suède



Sources : N. Queyriaux, CEA

partie 4

Développement de l'hydrogène énergie : rôle et défis de la catalyse

Françoise Barbier, Air Liquide R&D



Dans les exposés précédents, un état de l'art sur les recherches en cours visant à mieux comprendre les mécanismes biologiques ou à s'en inspirer vous a été présenté. Je vous parlerai désormais de la filière hydrogène d'un point de vue industriel, en partant des usages, en montrant le rôle de la catalyse sur toute la chaîne hydrogène et en insistant sur les besoins en termes de catalyseurs pour satisfaire le cahier des charges industriel.

Le développement de la filière hydrogène nécessite de mettre au point des technologies sur toute la chaîne de production-distribution-valorisation du produit : approvisionnement, production, stockage, transport, et enfin conversion en énergie dans les piles à combustible. L'objectif premier de la filière est de développer des technologies qui garantissent des procédés efficaces, peu coûteux en énergie. On comprend que la catalyse joue un rôle central dans l'atteinte de cet objectif, en particulier pour permettre des réactions dans des conditions de températures modérées et avec des cinétiques élevées. Rendre la filière hydrogène compétitive et durable nécessite absolument aujourd'hui des progrès, des avancées, en termes de catalyse.

L'innovation est au cœur de la stratégie d'Air Liquide. Nous travaillons sur des petites molécules essentielles pour répondre aux grands défis sociétaux. L'hydrogène est une molécule stratégique pour notre groupe dans un contexte de transition énergétique. Nous avons plus de cinquante ans d'expérience sur la chaîne hydrogène et nous développons des technologies pour le produire, le stocker, et ensuite le distribuer et l'utiliser. Notre objectif est de rendre cette chaîne sûre, performante, compétitive et durable. L'hydrogène-énergie est une industrie émergente, même si elle est déjà, en partie, une réalité. Le nombre de systèmes piles à combustible installé dans le monde connaît une croissance d'environ 30 % par an depuis 2010. L'exemple récent le plus frappant est peut-être l'installation au Japon de 120 000 systèmes piles à combustible pour des applications résidentielles. Les premières commercialisations de véhicules à piles à combustible sont aussi lancées : Toyota vient de mettre sur le marché britannique son véhicule Mirai par exemple. Des initiatives mobilités hydrogène se mettent en place dans différents pays du monde, au Japon, aux États-Unis, mais aussi en Europe (Allemagne, France, Grande-Bretagne, pays scandinaves), avec le développement d'une infrastructure hydrogène associée à des objectifs en termes de nombre de véhicules, nombre de stations et volume d'hydrogène à mobiliser. Comme je l'ai dit en introduction, cette chaîne hydrogène doit être compétitive et durable, et la catalyse y a un rôle clé, sur tous les segments de la chaîne – production, stockage et conversion.

Ces besoins en catalyseurs vont devenir de plus en plus critiques parce que de nouveaux facteurs sont à prendre en compte. Il faut tendre d'abord vers une production d'hydrogène décarbonée, ce qui signifie utiliser de nouvelles ressources, renouvelables, et développer des procédés plus « verts » de production d'hydrogène. Il faut aussi pouvoir

satisfaire des besoins plus locaux, donc s'orienter vers des unités de productions de plus petite taille et des systèmes de production beaucoup plus compacts. Tout ceci a un impact évidemment sur les catalyseurs que l'on développe. Il faut aussi garder à l'esprit – nous n'en avons pas beaucoup parlé aujourd'hui – que le stockage de l'hydrogène est essentiel dans une perspective de viabilité de la filière sur le long terme. Aujourd'hui effectivement, on peut stocker l'hydrogène par des voies comprimées ou liquéfiées, mais il existe des alternatives intéressantes comme le stockage dans des matériaux solides de type hydrures, ou dans des vecteurs liquides hydrogénés. Aussi, bien sûr, l'emploi de métaux nobles et rares doit devenir l'exception plus que la règle. Enfin, de nouvelles réglementations peuvent nous imposer de modifier certaines de nos pratiques. Ainsi, par exemple, la réglementation européenne REACH nous interdit l'utilisation du chrome VI, élément qui entraine dans la composition de nos catalyseurs. Tous ces facteurs sont autant de « moteurs » pour la catalyse de demain sur cette chaîne hydrogène.

Cela a déjà été partiellement évoqué : l'hydrogène peut être produit à partir de ressources et procédés énergétiques divers – thermique, électrolytique, photolytique ou à partir de la fermentation. Il peut s'agir dans ces procédés de catalyse hétérogène, d'électro-catalyse, de catalyse par des voies biologiques comme cela vous a été présenté par Christophe Léger avec les enzymes. Aujourd'hui, l'hydrogène est essentiellement produit à grande échelle. Grande échelle, cela veut dire plus de cent cinquante mille mètres cubes par heure pour une unité de production industrielle classique. Et ce essentiellement à partir d'énergies fossiles, puisque 96 % de notre hydrogène est produit actuellement à partir de telles ressources. L'une des technologies très matures et éprouvées pour produire de l'hydrogène aujourd'hui est basée sur du reformage à la vapeur de méthane. Ce procédé comprend toute une série d'étapes faisant appel à des catalyseurs. Le catalyseur clé est une base de nickel. Les volumes de catalyseurs nécessaires pour répondre à nos besoins de production sont très significatifs. Ainsi, par exemple, produire mille mètres cubes par heure d'hydrogène requiert environ un mètre cube de catalyseur. Dans les exposés précédents, il n'a pas été évoqué de notion d'échelle. C'est un paramètre important à prendre en compte dans les développements.

Il est possible de s'orienter vers des voies de production d'hydrogène de moins en moins carbonées, même à partir du méthane. Une première voie consiste à utiliser le biogaz issu des déchets organiques. Ce biogaz peut être purifié en bio-méthane, qui est ensuite converti en hydrogène par reformage. L'étape de purification est toutefois onéreuse. Il conviendrait donc de procéder directement au reformage du biogaz en présence de CO_2 . Cela implique la mise au point d'un nouveau catalyseur, la présence du CO_2 rendant le procédé beaucoup plus endothermique. Une autre voie susceptible de produire de l'hydrogène sans émission de CO_2 , c'est le « craquage » direct du méthane en hydrogène

et carbone solide. Si on veut abaisser la température de cette transformation, il faut développer des procédés catalytiques complexes car la formation de carbone a pour conséquence une désactivation de ces catalyseurs.

Une autre voie de production industrielle d'hydrogène, c'est l'électrolyse de l'eau, l'électrolyse de l'eau étant aussi par ailleurs une manière de stocker cet hydrogène. Ainsi, par exemple, un électrolyseur peut alimenter une station hydrogène qui ravitaille un bus à pile à combustible. Je parlerai ici essentiellement de l'électrolyse à basse température. Par apport d'électricité, on peut décomposer la molécule d'eau en présence d'un électrolyte de type alcalin ou acide. L'électrolyse alcaline est une technologie très utilisée aujourd'hui, c'est la plus mature. Elle utilise essentiellement des catalyseurs à base de nickel. Toutefois, des avancées en termes de catalyse sont là aussi nécessaires pour une amélioration de la densité de courant. En ce qui concerne l'électrolyse dite acide, ou avec une membrane échangeuse de protons, il est aujourd'hui nécessaire d'utiliser des métaux précieux, du platine ou bien du platine iridium et d'autres métaux nobles, avec des chargements en platine ou autres métaux représentant près du tiers du coût d'assemblage des électrodes. De réels défis subsistent pour réduire le coût du système électrolytique et aussi remplacer ou réduire la quantité de catalyseurs utilisés. Une autre voie d'avenir, et sur laquelle travaille le groupe Air Liquide, c'est la décomposition de l'eau par photo-électrocatalyse. En un seul système, il est à la fois possible d'absorber des photons et de dissocier la molécule d'eau. Aujourd'hui, ces systèmes sont basés sur des semi-conducteurs, qui utilisent des métaux nobles. Des recherches sont en cours pour remplacer ces métaux nobles par des catalyseurs bio-inspirés de type porphyrine.

En ce qui concerne le stockage de l'hydrogène, si on privilégie les voies par matériaux solides ou vecteurs liquides hydrogénés, on est confronté à des problèmes de cinétique ou de température. Résoudre ces difficultés passe encore par de nouvelles catalyses efficaces. Dans le cas de vecteurs hydrogénés liquides comme le méthyl-cyclohexane, on utilise aujourd'hui des catalyseurs à base de platine pour la déshydrogénation. De nouveau, mêmes remèdes, mêmes problèmes, quant à l'efficacité et l'utilisation de ces métaux nobles.

En fin de chaîne, la pile à combustible permet de transformer l'hydrogène en énergie, pour des véhicules ou des applications résidentielles. Ce sont essentiellement des piles à combustibles à basse température, qui utilisent des membranes échangeuses de protons de type PEM, avec des électrodes sur lesquelles des dépôts de catalyseurs platine ou platine ruthénium sont réalisés. Les chargements en catalyseurs sont assez élevés puisqu'il faut entre 0,6 et 0,8 gramme de platine par kilowatt, soit à peu près soixante grammes de platine pour un véhicule pile à combustible de l'ordre de 80 kilowatts. Même si beaucoup de progrès ont été réalisés depuis une dizaine d'années, avec un abaissement

considérable de la quantité de platine déposée sur ces électrodes, le platine compte encore aujourd'hui pour plus de 45 % du coût du système pile à combustible. Le défi, c'est donc effectivement de réduire la quantité de platine utilisée ou bien de remplacer le catalyseur platine par des catalyseurs bio-inspirés, sans mettre en péril certaines propriétés comme la densité de puissance, la durabilité, la sensibilité aux impuretés, etc.

En conclusion, la catalyse, vous l'avez compris, joue un rôle central dans toute cette chaîne hydrogène, et les besoins des industriels en nouveaux catalyseurs sont prégnants. La filière hydrogène doit pouvoir s'appuyer sur des catalyseurs efficaces, robustes, stables en pression, en température et en pH, à coûts maîtrisés et à impacts réduits sur l'environnement. Les catalyseurs bio-inspirés font certainement partie des solutions industrielles de demain. Je pense que le biologiste, le chimiste et l'industriel sont appelés à travailler un peu plus ensemble pour intégrer ces approches basées sur la nature. Air Liquide est prêt à tester de petits prototypes si les avancées sont là et démontrées.

Marc Fontecave, Collège de France

J'avais envie de réagir tout de suite à votre questionnement sur le remplacement du platine. J'entends les industriels poser cette question depuis des années sans que, jamais, on ne voie de réels investissements sur le sujet. Prenons le catalyseur de nickel décrit précédemment. C'est en 2009 que ce nouveau catalyseur, compatible avec l'approche PEM, a été découvert. L'équipe à l'origine de ces développements fait des efforts pour l'intégrer dans de vrais dispositifs, alors même qu'il s'agit d'un laboratoire académique. Six ans après, ce laboratoire se trouve être, de mon point de vue, sans interaction suffisante avec le secteur industriel. J'aimerais dire : allez-y, demandez des échantillons de ces matériaux et effectivement, confrontez-les aux cahiers des charges que l'académique ne connaît pas toujours.

Françoise Barbier, Air Liquide, R&D

Le développement d'un catalyseur bio-inspiré en laboratoire ne nous permet pas de faire le grand écart entre la recherche académique et la pratique industrielle. Se posent encore de multiples problèmes, comme le changement d'échelle, la manière de déposer ces catalyseurs sur des électrodes, etc.

Marc Fontecave, Collège de France

Mais vous êtes d'accord sur le fait que cela ne peut être que vous, industriels, qui investissiez ces étapes-là ?

Françoise Barbier, Air Liquide, R&D

Les TRL associés nous semblent trop bas.

Marc Fontecave, Collège de France

Je pense que là, il y a un problème.

Françoise Barbier, Air Liquide, R&D

Vous êtes au CEA. Le CEA n'a-t-il pas aussi une transition à assurer pour développer des prototypes plus aboutis d'intérêt pour l'industriel ?

Marc Fontecave, Collège de France

Juste un dernier mot. Je pense qu'on a ici une question centrale du lien entre académiques et industriels avec, en ligne de mire notamment, la valorisation des recherches fondamentales. Cet espace intermédiaire entre recherche et application industrielle, que personne ne veut occuper, soit parce qu'il n'y a pas les compétences, soit parce que subsiste une culture d'aversion aux risques. On a dans le cas présent quelque chose de prometteur, qui restera probablement dans un placard.

Vincent Artero, CEA

Il faut dire ici que, si on a pu aller aussi loin, c'est parce que, justement, on est allé voir les équipes du Liten (Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux) au CEA, qui nous ont, pour la première fois, familiarisés avec cette technologie d'assemblage membrane-électrodes.

Maintenant, je dirais que le Liten ne pourra aller plus loin que si un industriel intéressé par cette technologie de rupture veut la valoriser à terme. C'est sa mission. Donc, nous tournons en rond. Pour moi, ce qui ferait vraiment sens, c'est que ces recherches soient, dès le départ, accompagnées par un industriel, qui passe un peu de son temps à expliquer ses besoins et ses contraintes. Un nécessaire dialogue, dès l'émergence du projet, apparaît nécessaire. Il faut prendre cela en compte dans le mécanisme du montage de projets et dans le mécanisme de financement. Je pense que le problème du système est là.

Françoise Barbier, Air Liquide, R&D

Les grandes lignes du cahier des charges, je pense qu'on les a illustrées ici. Nous ne savons pas faire 1 m³ de catalyseurs bio-inspirés avec nos moyens actuels. Vous dites que ces nouveaux procédés sont moins chers parce qu'effectivement, il n'y a pas de platine, mais est-ce qu'on a une idée du coût global d'un tel catalyseur, sachant que les méthodes de fabrication développées ne sont pas simples ?

Vincent Artero, CEA

Aujourd'hui, avec les prix catalogue pour les produits chimiques, on est exactement au prix du platine pour un catalyseur synthétisé à l'échelle du gramme et en incluant le salaire du chercheur qui fait la synthèse. Donc, j' imagine que le gain d'échelle est énorme si on fait cela à l'échelle du mètre cube.

partie 5

L'hydrogène énergie : regards croisés

Marc-David Braidà, Solvay

Frédéric Chandezon, AMPEA

Paul Lucchese, Afhypac et N.ERGHY

Xavier Montagne, ministère en charge
de la Recherche

Marius Réglier, Institut de chimie, CNRS

Jean-Paul Reich, Engie

Hervé Toulhoat, IFP Énergies Nouvelles



L'hydrogène est à la fois un mode de stockage efficace des énergies renouvelables et un vecteur énergétique prometteur pour la transition énergétique. Toutefois, le développement d'une économie basée sur l'hydrogène comme vecteur énergétique principal nécessite la levée de verrous scientifiques, technologiques mais aussi économiques majeurs. Le remplacement du platine par des catalyseurs moins coûteux au sein des couches actives de piles à combustible et d'électrolyseurs est l'un de ces verrous pour un développement de masse. La mise au point de moyens de production directe à partir d'énergie solaire en est un second, dont la levée permettrait sans doute de réduire les coûts tout en autorisant le stockage massif d'énergies renouvelables. Dans les deux cas, la solution peut venir d'une inspiration des systèmes naturels. Certains micro-organismes développent en effet un métabolisme centré sur l'hydrogène, grâce aux enzymes hydrogénases à base de fer ou de nickel. D'autres, comme certaines micro-algues, réalisent une forme particulière de photosynthèse et utilisent la lumière pour produire de l'hydrogène à partir d'eau. La transposition de ces principes de base au sein de nouveaux matériaux bio-inspirés permettra-t-elle l'émergence de nouvelles technologies soutenables ?

Jean-Paul Reich, Engie

Ce matin, en introduction, nous avons parlé de l'excellence de la nature. Mais la nature a deux choses que nous n'avons pas : le temps et la surface qui, sur une planète de plus en plus peuplée, se fait plus rare. Je partage aussi avec vous ce constat qu'il y a un vide assez profond dans notre système entre les TRL relativement bas (1-3) portés par le CNRS, par des dispositifs de financement, d'accompagnement de la recherche fondamentale qui sont assez forts et la zone qui varie des TRL 6 à 9 où effectivement, on a l'Ademe, le CGI, les mécanismes de financement des investissements d'avenir. Pour le passage du laboratoire à l'industrie, bien sûr, on a le CEA-Liten qui se propose d'être la courroie entre le TRL5 et le TRL7, mais globalement, il y a un très grand vide au niveau des mécanismes de financement sur les TRL 4-7. De fait, il n'y a pas de continuum entre la recherche fondamentale et l'industrie, notamment parce qu'il n'y a pas de dispositifs d'accompagnement sur cette transition.

Marc-David Braida, Solvay

Je partage ce qui a été dit sur la possibilité d'exploiter les découvertes de la recherche fondamentale, à la fois en termes de faisabilité mais aussi en termes de sécurité, de risques. L'autre question est aussi le lien entre ces recherches fondamentales et recherches industrielles via l'analyse de cycle de vie, ou les analyses technico-économiques qui sont, dans ce domaine-là, peut-être encore seulement émergentes. Il faut y réfléchir parce que les quantités de matériaux impliqués sont rapidement très importantes et la problématique du recyclage notamment est une vraie problématique. Le platine, par exemple, est facilement

recyclable ; d'autres métaux le sont beaucoup moins, on peut se poser la question de cette inclusion de la problématique du recyclage dans le paysage général.

Paul Lucchese, Afhypac et N.ERGHY

N.ERGHY est une association qui regroupe 65 universités ou centres de recherche dans 17 pays en Europe dans le domaine de l'hydrogène et des piles à combustibles. La place de la recherche fondamentale est cruciale dans la programmation de recherche européenne, notamment au niveau du FCH JU (*The Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking*), qui est le principal programme européen de recherche et de démonstration sur l'hydrogène.

La Commission tient beaucoup à ce programme, mais on a une difficulté côté recherche fondamentale puisqu'on s'aperçoit qu'au fur et à mesure des années, les TRL exigés sont de plus en plus hauts. Cette préoccupation est partagée par tous les pays. Une journée d'échanges est prévue prochainement entre industriels et chercheurs pour évoquer la place de la recherche dans l'hydrogène. Les questions typiquement posées à la recherche sont : « Comment montrez-vous que vous êtes utiles à l'industrie, que vous êtes utiles au premier déploiement ? Comment montrez-vous que vous êtes bien positionnés au niveau de l'excellence scientifique par rapport aux autres zones géographiques ? » En même temps, le message politique ne veut pas trop mettre l'accent sur la recherche mais insiste sur le fait que les technologies doivent être prêtes au déploiement. Cela ne veut pas dire pour autant que la recherche doit s'arrêter ! Si on veut être prêt pour les technologies qui vont se déployer après 2020, il faut surtout continuer à faire de la recherche plus amont. Évidemment, dans ce contexte, les recherches bio-inspirées sont pertinentes si l'on veut s'affranchir de catalyseurs à base de métaux nobles.

Frédéric Chandezon, AMPEA

L'alliance européenne pour l'énergie (EERA) est un instrument mis en place par la Commission, décliné sous forme de programmes techniques (les programmes conjoints ou Joint Programmes), dont l'esprit est de dire qu'il faut, dans un contexte économique contraint, coordonner les efforts et les agendas nationaux et européens de manière à éviter de dupliquer les efforts de recherche pour répondre au plan stratégique de recherche européenne sur l'énergie (SET Plan ou *Strategic Energy Technology Plan*). Je dirige le programme conjoint AMPEA (*Advanced Materials and Processes for Energy Application*), qui est dédié à l'étude et au développement de matériaux avancés pour l'énergie et donc porte essentiellement sur de la recherche fondamentale. Au sein de ce programme, une communauté est extrêmement active sur la photosynthèse artificielle, c'est-à-dire le déploiement de feuilles artificielles pour convertir par des processus directs l'énergie solaire en carburants solaires, par exemple de l'hydrogène. Avec Vincent Artero, nous avons récemment fait une analyse sur l'état européen et international

dans ce domaine et l'Europe se trouve globalement bien positionnée avec, en matière de recherche, des groupes parmi les plus actifs du secteur. C'est un champ de recherche et développement émergent, associé à des TRL plutôt bas. Aux côtés de l'Europe et des États-Unis, les pays d'Asie, aussi dans la course, sont en train de devenir des acteurs pertinents. Malgré de réels atouts, le problème actuel européen, c'est le financement de cette recherche très prospective. J'entends parfaitement les remarques sur des systèmes séduisants mais qu'on ne pourra finalement pas générer en quantité suffisante pour l'industrie. Cela étant dit, il faut pouvoir aujourd'hui explorer plusieurs pistes pour la production de carburants solaires avant d'identifier la plus prometteuse en vue d'une application sur le marché. À l'heure actuelle, on est dans le cadre du programme Horizon 2020, dont la philosophie est de valoriser les produits de la recherche développée précédemment. Ainsi, en TRL faible, il y a très peu de financements, et pas uniquement pour l'énergie. Ces financements, qui sont pour l'essentiel concentrés dans les « key emerging technologies », semblent assez limités. Plus spécifiquement, toute recherche sur l'hydrogène est traitée dans le cadre du FCH-JU mais cette recherche bio-inspirée, très prospective et à bas TRL, n'a pas sa place dans les appels à projets du FCH-JU. Les industriels que je côtoie dans le cadre du réseau AMPEA disent qu'il faut que les piliers recherche et innovation se complètent et se nourrissent l'un l'autre, et pour cela, il faut une recherche prospective forte.

Marius Réglier, Institut de chimie, CNRS

Au CNRS en général, on est bien conscient de ce fossé qui existe entre la recherche fondamentale que nous développons dans nos laboratoires et ce qui peut intéresser les industriels. Le CNRS a des laboratoires mixtes avec des partenaires industriels, comme Solvay. En dehors du CNRS, il y a les sociétés d'accélération du transfert de technologies (SATT), qui sont là pour financer des projets potentiellement intéressants pour les industriels. En ce qui concerne la recherche bio-inspirée, c'est peut-être le moment de franchir le pas d'un développement plus appliqué. Et là, les SATT peuvent aider, en partenariat avec les organismes de recherches et les universités. L'institut de chimie du CNRS est très intéressé par un transfert de ses recherches fondamentales vers l'industrie. On regrette que le fossé entre ce qui se fait dans nos laboratoires et ce qui intéresse l'industrie ne soit pas comblé de façon systématique.

Hervé Toulhoat, IFP Énergies Nouvelles

IFPEN est un établissement public à caractère industriel et commercial (Epic). Notre métier consiste à porter des innovations vers le marché. Nous valorisons nos travaux à travers des filiales, qui sont des entreprises de droit privé. L'IFPEN est actionnaire majoritaire d'un groupe de sociétés. Dans le domaine de la catalyse et des procédés, notre fleuron est la société Axens, société fabriquant des catalyseurs et les commercialisant dans le monde entier. IFPEN est financé

aujourd'hui à un peu moins de la moitié par une dotation d'État, qui se réduit malheureusement d'année en année comme peau de chagrin. Entre 20 et 25 % de notre budget recherche et innovation est consacré à la recherche fondamentale, c'est-à-dire associé à des TRL 1 à 3 : thèses de doctorat ou projets de post-doctorat, souvent en collaboration avec les académiques, ainsi que des projets de recherche de base qui sont pilotés soit par la direction scientifique, soit par nos centres de résultats, assimilables aux centres de profit de l'industrie. Ces centres de résultats ont la charge de porter jusqu'au niveau de la démonstration un procédé ou un produit, qui pourra ensuite être relayé sur le marché. Le positionnement d'IFPEN sur l'hydrogène est historiquement assez en retrait. Dans les années passées, nous avons pourtant beaucoup travaillé sur l'aspect production par reformage du méthane et son couplage avec la capture et le stockage du CO₂ produit, aboutissant au procédé HYGENSYS mis sur le marché par HEURTEY.

Nous travaillons aussi sur certains projets très prospectifs concernant la décomposition de l'eau par photocatalyse. Il est possible que cette activité prenne de l'amplitude. Nous avons par ailleurs un savoir-faire important dans le domaine de la préparation à grande échelle des catalyseurs, en particulier à base de sulfures, parce que ce sont des catalyseurs qui sont utilisés en raffinage pour la désulfuration profonde. Il y a ici une convergence avec ceux utilisés pour la production d'hydrogène. Ces catalyseurs industriels ne sont certes pas des catalyseurs moléculaires, mais plutôt des catalyseurs hétérogènes supportés (nanoparticules de sulfures sur alumines spéciales). Cependant, notre recherche a montré que les sites actifs y ont des structures tout à fait analogues à celles que l'on retrouve dans les enzymes qui nous ont été présentées.

Xavier Montagne, ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche

Quand on regarde le paysage français dans le domaine de l'hydrogène, on remarque que l'hydrogène était (et reste) une matière première pour l'industrie, est (et deviendra) un vecteur d'énergie et sera aussi un moyen massif de stockage d'énergie. On voit donc bien l'importance de cette approche bio-inspirée dans le paysage, autant académique qu'industriel, et en même temps, on est sur des TRL assez bas. Pour le ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, les recherches sur les ressources minérales et sur l'énergie sont réparties dans trois défis de la stratégie nationale de la recherche. Cette segmentation des défis est inspirée de la stratégie européenne. Nous en sommes aujourd'hui au déploiement de cette stratégie nationale de recherche et à sa « mise en musique » via l'Agence nationale de la recherche notamment. Au niveau européen, nous travaillons sur l'orientation de la programmation H2020. Une stratégie nationale de recherche énergétique est aussi en cours d'élaboration.

Jean-Paul Reich, Engie

Je voudrais revenir sur les questions des relations qui sont sous-jacentes entre la recherche et l'industrie. Aujourd'hui, le contexte économique, les enjeux énergétiques et les enjeux environnementaux vont dans le sens de donner une place plus importante à l'hydrogène. Mais les industriels que nous sommes peinons à créer des modèles d'affaires rentables. Paradoxalement, les PME, PMI, les laboratoires ont bien travaillé et, aujourd'hui, nous avons entre les mains ce que j'appellerai les versions 1.0 de ces produits, mais nous n'avons pas commencé à gagner de l'argent avec ces versions.

Quand, aujourd'hui, on parle de biomimétisme, on évoque une version 2.0. Pour que l'industrie commence à significativement financer la version 2.0, il conviendrait peut-être qu'on commence à gagner un peu d'argent avec la version 1.0. Le problème, c'est que, quand on regarde ce qu'il faudrait faire pour gagner de l'argent avec la version 1.0, ce ne sont pas uniquement des problèmes de recherches qui se posent, ce sont des problèmes d'environnement réglementaire, d'environnement économique, de volonté politique. Si on ne peut pas créer l'environnement favorable pour faire émerger l'activité commerciale hydrogène et nous permettre de gagner de l'argent, qui va financer la recherche de demain ? Le développement massif des ENR intermittentes caractérisées par du Capex mais des coûts marginaux de production favorables est en train de créer l'opportunité pour produire de l'hydrogène. Tout cela va probablement modifier l'organisation industrielle de l'hydrogène. On ne remettra peut-être pas tout de suite en cause la production massive d'hydrogène par vaporéformage d'hydrocarbures pour la production d'ammoniac, pour la chimie ou pour le raffinage mais nombre d'autres clients vont s'orienter probablement, comme le disait Madame Barbier, vers une production plus décentralisée, plus proche du consommateur final, voire s'installeront chez le consommateur final en faisant de la production sur site. On voit bien que les marchés porteurs à court terme, c'est probablement cette production « sur site » ou la mobilité hydrogène, c'est-à-dire une hybridation entre les piles à combustible et les batteries pour le transport. Mais, que vous regardiez la production d'hydrogène, de méthane de synthèse ou de biogaz, c'est à peu près trois à quatre fois le coût de production du gaz naturel au point d'injection. C'est tout un écosystème qui est en train d'évoluer dans le bon sens, mais probablement pas au bon rythme. La France est peut-être en retard par rapport à l'Allemagne, au Japon, à la Corée ou à la Californie. Aujourd'hui d'ailleurs, si on a bien conscience de la vitesse de la transformation, souvent, nos décideurs, qu'ils soient industriels ou politiques, ne sont pas conscients du processus d'accélération qui est engagé. Attali dit à ce propos : « Je demande à un expert quand cela va se produire. S'il me répond dans dix ans, j'en conclus que ce sera une réalité dans cinq ans ».

Aujourd'hui, il y a, en Allemagne, 80 GW d'ENR installés (50 % photovoltaïques, 50 % éoliens) ; c'est juste 10 GW de

plus que la puissance installée du nucléaire en France ! Bien sûr, ces installations ne produisent pas sur le même nombre d'heures, mais elles répondent à l'équivalent de la consommation de base de l'Allemagne au mois d'août. Il y a dans le monde une cinquantaine de projets autour de l'hydrogène, du « power to gas », dont vingt-sept en Allemagne, soit un sur deux. Au Japon, les conditions ne sont pas favorables à la production d'ENR intensives. Le nucléaire rencontre quelques difficultés, ils ont compensé par une importation massive de GNL. Aujourd'hui, au Japon, il y a 150 000 systèmes décentralisés installés par Panasonic et Toshiba de production conjointe d'électricité et de chaleur dans des piles à combustibles PEM. Ils envisagent de produire jusqu'à cinq millions de tels systèmes. Assez vite, probablement, se posera la question de savoir s'il faut continuer à mettre des réformeurs de gaz naturel au pied de chaque PEM ou s'ils regroupent cette production d'hydrogène à la taille de la rue, du quartier, du district, de la ville, voire du pays. Aujourd'hui, des sociétés comme Kawasaki ou Mitsubishi réfléchissent à des projets d'importation massive d'hydrogène au Japon. Si l'on va plus loin dans cette logique, cela veut dire création de réseaux d'hydrogène, de stations-service et des infrastructures adaptées. Vous comprenez alors la logique de Toyota, vous comprenez la logique de Honda, etc. Le Japon fera probablement des Jeux olympiques 2020 à Tokyo la vitrine de l'hydrogène. Où est cette volonté chez nous ?

Vincent Artero, CEA

Je pense qu'on a besoin des industriels parce que c'est eux qui mettront en musique toute nouvelle technologie, quelle qu'elle soit. Ce serait juste mieux qu'ils s'y engagent dès le début, et ne se contentent pas de racheter la start-up qui marche... Maintenant, on a parlé de rentabilité, mais la rentabilité, ce ne sont pas que les bénéfices de l'industriel ; la rentabilité, elle est également sociétale, elle peut être géostratégique, elle peut être nationale et, vu sous cet angle, on peut effacer ces différences de coûts d'un à quatre. Là où le biomimétisme peut apporter quelque chose, c'est qu'il pourrait donner des solutions aux problèmes de stocks de métaux critiques, aux problèmes de santé publique à long terme, problèmes que la nation devra résoudre *in fine*. Si, effectivement, les industriels sont en train d'essayer de rentabiliser leur version 1.0, leur R&D, en revanche, est là pour préparer la version 2.0. Elle n'a plus rien à faire sur la version 1.0.

Jean-Paul Reich, Engie

Sur la R&D, oui, je suis d'accord, sauf que quand j'ouvre mon portefeuille, si je veux financer le futur, il faut encore que j'aie 10 euros dans mon portefeuille. Je ne peux pas financer mon futur à crédit, si je n'ai pas de garantie d'avoir un minimum de ressources pour rembourser mon crédit. Pour les industriels, cela pose la question de savoir qui doit supporter ce futur.

Françoise Barbier, Air Liquide, R&D

Je voudrais revenir sur le sujet bio-inspiré. J'ai bien compris que, dans les laboratoires de recherche, il y avait une demande de collaborations industrielles. J'aurais aimé savoir comment ce contact se faisait ailleurs à l'international. Comment les industriels interagissent-ils sur ces sujets-là dans d'autres pays, par exemple aux États-Unis, avec le centre sur la photosynthèse artificielle en Californie ?

Vincent Artero, CEA

En dehors du Japon et de l'Allemagne, où des programmes communs entre public et privés sont opérationnels, ce n'est pas mieux ailleurs qu'en France. Total est bien impliqué dans l'hydrogène en Allemagne et, au Japon, le projet AnApple (*All Nippon Artificial Photosynthesis Project for Living Earth*), financé par le gouvernement, regroupe tous les industriels et les académiques pour aller vers un déploiement de la photosynthèse artificielle.

Marc Fontecave, Collège de France

Cette problématique de la valorisation de la recherche, des ruptures technologiques, etc., par le monde industriel est une question centrale. Je rencontrais récemment la vice-présidente du MIT qui constatait que la valorisation de la recherche fondamentale s'était écroulée. Parce que les entreprises sont dans une situation économique particulière avec un prix des énergies fossiles très bas, elles n'ont pas besoin, à court terme, de se pencher sur ces problématiques. Cela étant dit, au-delà des problèmes de financement de ces recherches – car il y a des instruments encore sous-utilisés pour cela – le fait est que ce sont les industriels qui développeront et mettront sur le marché les produits de ces recherches amont. Ce n'est pas l'État. Si une part des recherches financées par l'État dans les universités (ne serait-ce qu'1 % d'entre elles) ont aujourd'hui un intérêt applicatif, il faut qu'elles soient valorisées par l'industrie. Ce n'est pas toujours le cas.

partie 6

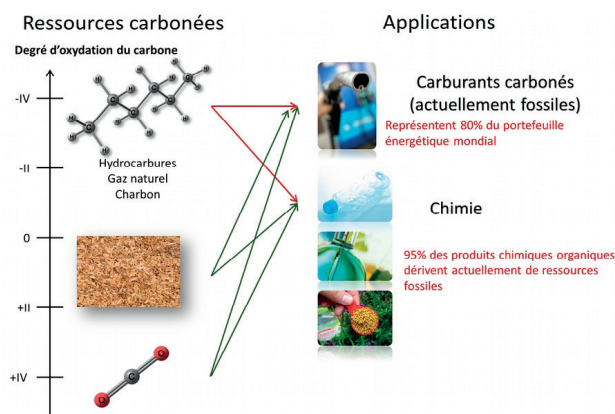
Nouvelles transformations catalytiques pour le recyclage chimique du CO₂

Thibault Cantat, CEA



Transformer le CO₂ en molécules d'intérêt sur le plan énergétique est principalement une affaire de réduction du carbone, visant à remplacer les liaisons C-O par des liaisons C-H ou C-C. La figure 1 présente les principales sources de carbone selon leur contenu énergétique. Ainsi, un atome de carbone dans un hydrocarbure a un degré d'oxydation moyen situé entre -2 et -4 et cet état réduit traduit son fort contenu énergétique. Cela vaut pour le gaz naturel, le pétrole et le charbon, qui sont des ressources carbonées très riches en énergie. Le carbone du CO₂, en revanche, a un degré d'oxydation de +4 et se retrouve ainsi dépourvu d'énergie utile. Enfin, le carbone dans les produits de la biomasse a un statut énergétique intermédiaire, avec des degrés d'oxydation généralement compris entre 0 et +2.

Figure 1 : principales ressources carbonées et applications associées en fonction du niveau énergétique (degré d'oxydation) du carbone source



La conséquence directe de ces considérations énergétiques est que les ressources carbonées fossiles, dont le coût d'extraction reste très faible, sont largement privilégiées à l'heure actuelle pour la production de carburants. C'est ainsi que 80 % de notre énergie dépend de ces ressources tandis que 95 % de la chimie industrielle actuelle (la production de plastiques, solvants, engrais, cosmétiques, etc.) repose sur ces mêmes sources.

Quelles peuvent être des alternatives durables pour ces deux segments énergétiques ? Utiliser la biomasse ou le CO₂ en remplacement des hydrocarbures ? Un tel changement implique de réduire ces composés, c'est-à-dire d'améliorer leur contenu énergétique, par exemple par le transfert de protons et d'électrons. Cela veut dire aussi changer de paradigme et passer d'un modèle de transformations fondées sur l'oxydation sélective (i.e. le remplacement sélectif de liaisons carbone-hydrogène par des liaisons carbone-oxygène) à une approche s'appuyant sur la réduction, pour laquelle l'efficacité énergétique devient un impératif absolu.

Transformer du CO₂ en produits à valeur ajoutée suppose de fournir une énergie externe, soit sous une forme physique (électricité, lumière), soit sous la forme d'un partenaire réactionnel (e.g. l'hydrogène). Opérer de tels changements dans les processus de transformations industrielles pose aujourd'hui une multitude de problèmes, qu'on ne sait pas résoudre, mais auxquels la bio-inspiration pourrait apporter des réponses. Si une réaction chimique présente un bilan thermodynamique favorable, on sait alors qu'il existe un chemin réactionnel entre réactifs initiaux et produits finaux. La gageure consiste à trouver une voie qui fonctionne dans des conditions douces (à température et pression modérées). La nature empreinte de pareils chemins ; elle doit donc pouvoir nous aider.

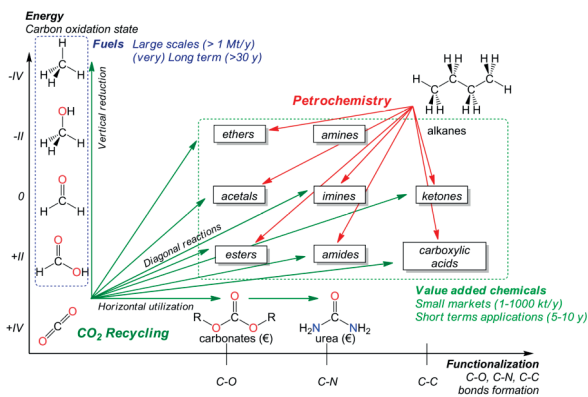
Le CO₂ émis par les activités humaines provient essentiellement d'une utilisation de ressources fossiles sous la forme de carburants, il est donc légitime de chercher à le recycler en retour comme vecteur énergétique. Pourtant le développement de cette approche et son apparition sur le marché sont confrontés, sur le court terme, à une impasse. En effet, produire des carburants liquides à partir de CO₂ est énergivore et consommerait de grandes quantités d'énergies – nécessairement décarbonées – alors même que le mix énergétique actuel repose massivement sur l'utilisation d'énergies fossiles.

Quelle échappatoire possible donc pour valoriser le CO₂ ? Une approche intelligente consiste à développer des catalyseurs pour la synthèse de produits de la chimie fine (et non la fabrication de carburants, trop coûteuse en énergie). Historiquement, cette stratégie est la seule à conduire à des applications industrielles et le procédé Bosch-Meiser est le premier procédé industriel en termes de volume qui utilise du CO₂. Sans réduire la molécule de CO₂, le procédé Bosch-Meiser permet de la transformer en urée – un engrais – par réaction avec de l'ammoniac. Certes, la réaction a lieu à température et pression élevées, mais la molécule finale a une valeur ajoutée qui justifie l'opération. Beaucoup plus récemment, des réactions mises en évidence dans les années 1970 entre époxydes et CO₂ trouvent des débouchés industriels dans la synthèse de carbonates cycliques ou de polycarbonates exploités comme solvants ou plastiques.

Avant que nous ne poursuivions, il convient de clarifier un point : la valorisation du CO₂ par l'industrie chimique ne permettra pas de résoudre le problème du changement climatique. Pourquoi ? Parce que les volumes en jeu sont relativement faibles. Si toutes les molécules de la chimie organique, à savoir les plastiques, les pesticides, les peintures, etc., étaient produites à partir de CO₂, seuls deux gigatonnes de CO₂ seraient recyclés chaque année. C'est à la fois peu si on compare ces deux gigatonnes aux quelque trente gigatonnes annuelles de CO₂ émis par les activités humaines, et beaucoup si on y associe le marché potentiel que cette approche représente pour le chimiste en termes de voies de synthèses et de technologies. La valorisation du CO₂ a par ailleurs d'autres attraits : il s'agit d'une ressource bon marché, renouvelable, bien distribuée et non toxique.

Quel est l'espace des transformations chimiques possibles à partir du CO₂ ? Le diagramme suivant (figure 2) présente l'éventail des molécules organiques utiles au chimiste, en fonction de leur degré de fonctionnalisation (c'est-à-dire la présence de liaisons que peut faire le carbone avec un autre atome de carbone, d'oxygène ou d'azote) et de leur énergie (contrôlée par l'état d'oxydation de l'atome de carbone). Dans ce schéma, le CO₂ – non fonctionnalisé et bas en énergie – se situe dans le coin inférieur gauche, tandis que les hydrocarbures – fortement réduits, riches en liaisons carbone-carbone très énergétiques – figurent dans le coin supérieur droit. Il y a encore une dizaine d'années, la communauté de chimistes était concentrée sur la réduction du CO₂, c'est-à-dire sa transformation, via l'apport successif de deux électrons et deux protons, en acide formique, monoxyde de carbone, formaldéhyde, méthanol ou méthane. Il s'agit là de la voie de valorisation en carburants que nous avons pu évoquer plus haut. Les voies industrielles, représentées par le procédé Bosch-Meiser, visent au contraire à fonctionnaliser la molécule de CO₂, sans la réduire, pour produire des carbonates ou de l'urée. Enfin, une troisième voie pourrait être d'explorer la diagonale de ce diagramme, c'est-à-dire de synthétiser, à partir du CO₂, toutes les fonctions de base de la chimie organique (telles que les éthers, imines, acides carboxyliques, etc.), en couplant une étape de fonctionnalisation à une étape de réduction. Cette stratégie est notamment explorée dans mon laboratoire de recherche au CEA de Saclay, où elle a été formulée pour la première fois en 2012.

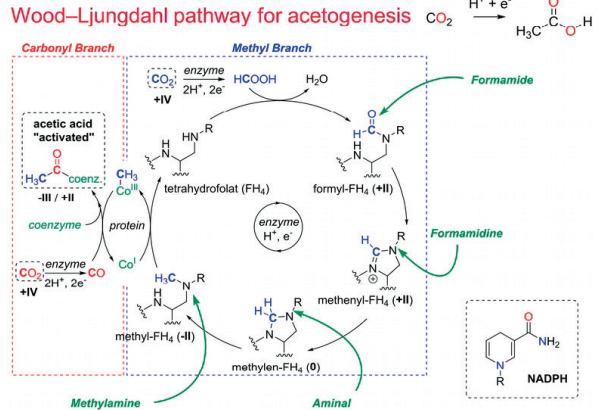
Figure 2 : transformations chimiques possibles à partir du CO₂



À titre d'exemples, je focaliserai aujourd'hui ma présentation sur la formation de produits carbonés possédant une liaison carbone-azote et sur l'apport de la bio-inspiration pour le développement des procédés catalytiques permettant d'obtenir pour la première fois ces produits à partir du déchet CO₂. Le simple fait que la nature exhibe des systèmes catalytiques permettant de connecter réactifs et produits est déjà une information importante en soi, car si un catalyseur existe, il n'est probablement pas unique. Un exemple remarquable offert par la nature est celui de l'acétogénèse, mise en œuvre par certaines bactéries pour convertir le CO₂ en dérivés de l'acide acétique (figure 3). Du point de vue du chimiste, cette bio-synthèse est une prouesse, car elle permet de coupler ensemble deux molécules de CO₂ pour former une liaison carbone-carbone, un défi non résolu en laboratoire. Au-delà de la complexité du mécanisme de cette transformation, dit de Wood-Ljungdahl, la stratégie de synthèse employée par ces bactéries est remarquable. Elle repose sur la transformation du CO₂ en une cascade de réductions où la molécule de CO₂ est fixée sur l'atome d'azote d'un co-facteur tétrahydrofolate et transformée en formamide, formamidine, amina puis méthylamine, générant ainsi un groupement méthyle (CH₃). Ce fragment méthyle est finalement couplé à un équivalent de monoxyde de carbone produit par un second système enzymatique à partir du CO₂.

Le chimiste serait-il capable de s'inspirer du procédé naturel pour produire, à partir du CO₂, toutes ces molécules aujourd'hui synthétisées par voie pétrochimique – formamides, formamidines, amina, méthylamines ? Évidemment, ces transformations nécessitent un apport d'électrons, tout comme leur bio-synthèse. Il est d'ailleurs intéressant de noter que la nature utilise une source d'énergie particulière pour réduire la molécule de CO₂ et qu'elle ne se permet pas d'utiliser directement la lumière solaire mais plutôt un vecteur énergétique organique, le NADPH (figure 3). En effet, ce vecteur se comporte comme une source d'hydrogène liquide mais aussi plus réactive que le gaz H₂.

Figure 3 : acétogénèse à l'œuvre dans certaines bactéries pour convertir le CO₂



partie 6 : nouvelles transformations catalytiques pour le recyclage chimique du CO₂

Ces enseignements guident l'une des approches actuelles privilégiées par mon laboratoire pour la transformation du CO₂ : recourir à des hydrures de silicium, qui ont l'avantage d'être bon marché et de porter une liaison silicium-hydrogène suffisamment énergétique et activée, pour réduire le CO₂ et créer des liaisons C-H et une liaison C-N. Cette voie nous a ainsi permis de développer les premiers catalyseurs permettant de convertir le CO₂ en formamides, formamidines, aminaes et méthylamines, dans des conditions douces, c'est-à-dire sans avoir recours à des métaux nobles ou des températures et pressions élevées. La tonne de méthanol (CH₃OH) coûte 400 euros aujourd'hui ; le marché des méthylamines (R₂NCH₃) est au moins dix fois plus cher alors que les deux classes de produits ont le même contenu énergétique ! C'est la recherche de cette valeur ajoutée qui justifie l'intérêt porté à la valorisation du CO₂, aussi appelée capture et utilisation du CO₂ (CCU). Si ces travaux émergent à l'échelle du laboratoire, il est fort à parier que leur optimisation peut encore s'inspirer largement des systèmes biologiques pour améliorer les catalyseurs utilisés et conduire à des applications pratiques.

partie 7

Valorisation du dioxyde de carbone : regards croisés

Jacques Amouroux, École nationale supérieure
de chimie de Paris

Vincent Artero, CEA

Thibault Cantat, CEA

Daniel Clément, Ademe

Paul Colonna, Inra

Laurent Forti, IFP Énergies nouvelles

Patrick Maestro, Solvay

Claire-Marie Pradier, Institut de chimie, CNRS

Jean-Paul Reich, Engie

Chrystelle Verhoest-Zerbo, Laborelec



Le dioxyde de carbone est aujourd'hui un déchet produit en masse qui met en danger les équilibres naturels. Il pourrait au contraire constituer une ressource de carbone inestimable pour la production soutenable de nombreux produits (carburants, plastiques...). La concrétisation de tels débouchés se heurte toutefois à deux difficultés, d'une part celle de la capture et de la concentration du dioxyde de carbone et d'autre part celle de son activation et de sa transformation de manière sélective en produits d'intérêt. Les plantes, lors de la photosynthèse, utilisent la lumière pour synthétiser directement des molécules à haute valeur énergétique, telles que les sucres, par réduction du dioxyde de carbone atmosphérique. D'autres organismes ont développé des métabolismes spécifiques permettant la synthèse de molécules à haute valeur ajoutée et sont aujourd'hui exploités dans de nombreux procédés biotechnologiques. Peut-on tirer parti de ces connaissances pour développer de nouvelles méthodes de valorisation du dioxyde de carbone ? La production de méthane, de carburants liquides (acide formique, méthanol) ou de gaz de synthèse (monoxyde de carbone et dihydrogène) via l'électro- ou la photo-réduction du dioxyde de carbone est une solution d'actualité. La chimie organométallique moderne permet également d'envisager des alternatives d'intérêt. Par quels mécanismes biomimétiques pourrait-on développer des filières durables de valorisation du dioxyde de carbone et de production de molécules à haute valeur ajoutée ?

Patrick Maestro, Solvay

En tant qu'industriel, j'aimerais vous faire part de notre analyse sur l'utilisation possible du CO₂ comme matière première pour la chimie.

Le premier intérêt du CO₂ pour le chimiste est qu'il s'agit d'une ressource renouvelable. La difficulté est de pouvoir le capter, le stocker et le purifier de manière efficace et rentable pour l'industrie. Cela a déjà été évoqué, on ne transforme pas le CO₂ si aisément, hélas.

J'ai suivi avec intérêt les échanges précédents. Le défi à relever par le chimiste pour la production soutenable d'hydrogène vaut aussi pour la valorisation durable du dioxyde de carbone : construire des partenariats, sur le long terme, entre chercheurs académiques et industriels pour aboutir à des avancées en rupture avec les pratiques actuelles.

On l'a vu précédemment, la transformation du CO₂ en produits valorisables par l'industrie chimique aura probablement un impact modéré sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre. En revanche, elle aura pour conséquence une transformation radicale – et plus soutenable – de notre industrie, comme l'a déjà souligné Thibault Cantat.

La valorisation chimique du CO₂ est déjà en marche. Citons, par exemple, la fabrication d'urée ou de polycarbonates mentionnée précédemment, ou encore la synthèse d'acide salicylique pour l'aspirine. Cette valorisation reste néanmoins assez limitée.

Les principaux verrous à lever aujourd'hui concernent l'amélioration des rendements et des sélectivités des procédés chimiques. Et donc se pose toujours la question de développer des catalyseurs adaptés aux besoins de l'industrie.

Solvay s'intéresse particulièrement à des voies de synthèses biosourcées, par exemple pour la fabrication de carbonates comme solvants, ou pour l'accès à des synthons pouvant être ensuite utilisés comme intermédiaires de synthèse pour l'accès à des polymères ou des surfactants. Il s'agit en l'occurrence de projets de long terme, à dix ans, voire vingt ans, et à mener en collaboration étroite avec le monde académique. Nous développons d'ailleurs depuis longtemps des unités mixtes avec le CNRS et les universités, lesquelles fonctionnent très bien. Et j'ai de nombreux exemples dont on peut parler si vous le voulez.

Thibault Cantat, CEA

Ce qu'il y a d'assez frappant, c'est que la problématique du CO₂ suivait un peu ce qui se faisait avec l'hydrogène : c'était très orienté vers la production de carburants. Ces cinq dernières années toutefois, on a pu observer un revirement du secteur. À partir du moment où on change de paradigme et qu'on ne veut plus utiliser des hydrocarbures mais des ressources oxydées comme sources de départ, on s'engage sur un tout autre chemin. On s'aperçoit alors qu'il est assez difficile de trouver des partenaires qui ont à la fois l'expertise de la conversion des gaz et celle des cibles chimiques intéressantes à produire à partir du CO₂. Le principal enjeu sera de discerner, au travers d'analyses de cycle de vie, ce qui est viable industriellement de ce qui ne l'est pas. Et ce probablement très tôt dans le développement des procédés.

Paul Colonna, Inra

J'aimerais rebondir sur deux éléments qui ont été dits. Le premier sur les cibles, qui sont, à l'heure actuelle, le principal verrou. Identifier de manière confidentielle la cible moléculaire d'intérêt, il n'y a que les industriels ou ceux qui connaissent le marché qui peuvent le faire. Le deuxième élément, c'est d'accompagner chaque étude d'une analyse cycle de vie ou coût bénéfice. Une technologie nouvelle n'est pas nécessairement meilleure.

Vincent Artero, CEA

Vous semblez d'accord pour dire que ce n'est pas cette chimie qui pourrait avoir un impact significatif sur la réduction des émissions de CO₂ dans l'atmosphère. Or j'ai sous les yeux une perspective qui est sortie dans *Nature* la semaine dernière (*Nature* 526, 628-630, 29 October 2015), qui conclut au contraire. Il serait très abordable d'arriver, avec les chimies que vous décrivez, au stockage de quelque chose comme 1,34 Gt de CO₂ par an : cela correspondrait à 83 % des objectifs donnés dans le dernier rapport du GIEC à l'horizon 2030 en matière de réduction des émissions par capture et stockage du CO₂. Dans cet article, ils donnent des chiffres

très précis : c'est 100 % de l'urée, 30 % des minéraux, 20 % de certains composés chimiques et des polymères, 10 % du méthane et 5 % du diesel et des carburants de l'aviation. Cela inclut toutes les technologies possibles en biotechnologie et chimie. Cet article conclut en disant que ce sont des estimations minimales et qu'on pourra probablement faire beaucoup mieux. Cela semble complètement en rupture avec ce que vous avez dit tous les deux.

Thibault Cantat, CEA

On peut lancer tous les chiffres que l'on veut ; cela dépend de l'horizon fixé, cela dépend du coût envisagé. Le fait est qu'aujourd'hui, on ne sait pas faire à un coût compétitif.

Paul Colonna, Inra

L'usage du CO₂ est quelque chose qui est nouveau dans les logiques des chercheurs, au moins ceux qui font de la biotechnologie. Le sujet de la valorisation du CO₂ existe à l'heure actuelle parce qu'il existe des sources concentrées de CO₂. Tout le monde connaît les cimenteries, les chaufferies, etc., comme sources concentrées. Ainsi, toutes les fois que vous avez une installation industrielle ou semi-industrielle de micro-algues, cette dernière se met en place à côté d'une chaufferie ou d'une cimenterie parce que vous aurez un flux de CO₂ important, avec l'inconvénient que le CO₂ en question n'est pas parfait. Il contient d'autres molécules qui interdiront l'usage des produits des micro-algues dans le domaine alimentaire, à moins que des opérations assez lourdes de raffinage ne soient envisagées. Voilà comment le sujet de la valorisation du CO₂ fait irruption dans la sphère des chercheurs s'intéressant aux biotechnologies. Mais, soyez rassurés, il existe des sources de CO₂ biologiques sur lesquelles ne se pose aucune question. Tous ceux qui font de l'éthanol ou de la bière ou du vin en France produisent du CO₂. Si vous allez à Pomacle, qui abrite une bioraffinerie, l'écosystème industriel comprend un acteur de premier plan de la chimie : Air Liquide, qui achète le CO₂ d'origine biologique.

Jean-Paul Reich, Engie

Il y a une pénurie mondiale de CO₂ concentré, pur et pas cher. On a, à côté de cela, pléthore de CO₂ dont on ne sait que faire et qui empoisonne le climat de la planète, qui est dilué, contaminé et à faible pression. Et le drame, c'est que quand on le prend et qu'on en fait un CO₂ pur, concentré et sous pression, il a perdu la grande caractéristique dont a besoin l'industrie ; ce n'est pas cher et il devient très cher.

Patrick Maestro, Solvay

Aujourd'hui, la ressource en CO₂ est abondante. Mais la ressource en CO₂ qui répondrait aux besoins techniques et économiques de l'industrie chimique l'est beaucoup moins : il s'agit ici d'accéder à du CO₂ de bonne pureté, concentration, disponibilité, coût, etc. C'est le défi des années à venir, avec bien entendu les méthodes de transformation pertinentes à inventer.

Chrystelle Verhoest-Zerbo, Laborelec

Laborelec est l'un des centres de recherche du groupe Engie, Direction recherche et technologies. Nous travaillons sur la capture du CO₂ qui reste, à notre avis, le défi le plus significatif en réponse aux enjeux climatiques actuels. Il s'agit essentiellement de concentrer des flux de CO₂, très importants mais relativement diffus. On parle de 8 % à 14 % au mieux de CO₂ dans les fumées industrielles, avec d'autres polluants potentiels. Il s'agit donc de trouver des solutions qui puissent être compatibles avec ces caractéristiques de fumées. Outre la capture, nous étudions ce que peut représenter la valorisation du CO₂ en termes de volume séquestré. On parle d'échelles très significatives. Pour une installation de 500 MW électrique (charbon), c'est quelque trois millions de tonnes de CO₂ par an qui doivent être valorisés. La question de la rentabilité reste ouverte. Parmi les solutions qui s'offrent à nous, il existe des solutions typiquement chimiques. On a aussi des solutions de minéralisation qui semblent plus prometteuses à court terme pour des volumes importants. Ces solutions « pèchent » souvent par leur besoin énergétique, leur bilan environnemental. Comme cela a été évoqué lors des différentes présentations, la biologie peut nous apporter certaines solutions à ce niveau-là du fait des catalyseurs dédiés qu'elle a développés au fil du temps. Si on veut travailler sur ces voies, il faut des méthodologies qui prennent en compte le rendement et le bilan en matière énergétique. L'effet d'échelle reste et sera toujours une question majeure, mais il n'est pas un frein. Les grosses installations de production d'électricité, telles que les centrales à charbon, sont des gros producteurs de CO₂ dont Engie va se retirer. On évolue vers des installations plus petites, et le décentralisé va prendre une part importante du mix énergétique, donc ouvrir de nouvelles portes aux potentielles applications biomimétiques, de plus petite taille et décentralisées par nature.

Laurent Forti, IFP Énergies nouvelles

IFP Énergies Nouvelles développe de nouvelles technologies et essaie de les porter jusqu'à l'industrie. Entre passion pour la recherche et contraintes posées par les applications industrielles pour l'énergie, c'est toujours compliqué parce qu'on est sur des quantités gigantesques. C'est aussi un problème de modèle économique, de chaîne de valeur, de stratégie ou de réglementation.

J'ai dans mon bureau une collection d'appareils photos Kodak. Kodak a été une entreprise resplendissante, qui avait un modèle économique ultra pertinent. Ils vendaient les appareils photos, la pellicule et le développement, et ils gagnaient sur les trois tableaux. C'est même eux, d'ailleurs, qui ont inventé la photo numérique. Ils n'y ont pas cru, ou ils ont jugé que cela bousculait trop leur modèle économique. Kodak n'existe plus aujourd'hui, du moins pas dans la valeur qu'il avait à l'époque. Cela fait réfléchir, cela permet aussi de se dire : « Il y a de la belle recherche. Il n'y a pas forcément

de modèle économique actuellement, mais essayons de réconcilier les deux. » Pour réconcilier les deux, il faut se poser les questions qu'on a, à de nombreuses reprises, posées aujourd'hui. Quel est l'enjeu ? L'enjeu, c'est d'abord de disposer d'une source de CO₂. 37 Gt émis par an. Une partie est déjà très pure. Elle est captée par des acteurs qui lui trouvent de la valeur – Air Liquide en fait partie – pour des débouchés dans l'agroalimentaire. Il y en a une partie qui est un peu moins pure, et on commence déjà aussi à s'y intéresser. Les effluents de cimenterie, sidérurgie, combustion représentent des volumes gigantesques : une unité de 600 MW au charbon libère assez de CO₂ pour fournir la totalité de l'acide formique produit au niveau mondial chaque année. Autre enjeu pour la recherche : l'industrialisation des voies de catalyses. Une unité de production chimique de raffinage, ce sont plusieurs dizaines de tonnes de catalyseurs. Il faut donc savoir les produire. Si on veut réconcilier les deux, je crois que cela a été très bien dit par Marc Fontecave ce matin, il faut qu'il y ait un échange, avec un cahier des charges établi par les acteurs industriels et des expertises mobilisées par la recherche académique. Il y a des beaux travaux, il y a beaucoup d'équipes qui travaillent sur les sujets évoqués. Prendre le produit final comme une cible est peut-être une solution. Regarder l'ensemble de la chaîne, voir ce qui fait sens du point de vue économique et technique, cela en est peut-être une autre.

L'un des axes de développement à moyen/long terme de l'IFPEN est la valorisation chimique du CO₂. Nous avons ainsi investigué la photo-catalyse, mais les verrous scientifiques, techniques et économiques sont encore forts et nombreux et il nous semble qu'ils ne pourront être levés à court ou moyen termes. L'électro-réduction du CO₂ en acide formique est aussi une voie qui a retenu notre attention et dans laquelle nous avons beaucoup investi. L'acide formique est un produit chimique ayant une valeur importante mais un marché restreint. Nous espérons pouvoir atteindre un coût de production compétitif ainsi qu'un bilan environnemental pertinent vis-à-vis de la filière conventionnelle. Toutefois, nous sommes là aussi face à des verrous substantiels, nécessitant, pour être levés, des efforts encore considérables. Par ailleurs, nous ne trouvons pas de modèle économique valide pour la valorisation du procédé en développement.

Trouver une voie pertinente de valorisation du CO₂ implique de résoudre, au plus tôt, une équation complexe, qui n'est pas seulement à paramètres scientifiques et techniques, mais aussi économiques, énergétiques, environnementaux, réglementaires.

Daniel Clément, Ademe

La production d'hydrogène et la valorisation du CO₂ sont deux sujets importants, qui répondent à des enjeux de société évidents et qui nécessitent, pour conduire à des innovations substantielles, la levée de verrous scientifiques, technologiques et économiques majeurs. On a beaucoup progressé au cours des dix dernières années sur les plans

technologique et scientifique. Les chercheurs ont apporté énormément de solutions, déployables déjà aujourd'hui sur un certain nombre de marchés de niches. Je pense à l'hydrogène, mais aussi, on l'a vu, à quelques segments de la chimie à partir du carbone. Il y a par ailleurs une difficulté que l'on sous-estime souvent, qui concerne les réticences de la société au déploiement de ces technologies. Tous les problèmes ne sont pas résolus dès lors qu'on a levé les verrous scientifiques et techniques, voire économiques. C'est un constat qui est assez bien partagé, pour l'hydrogène et le CSVC (captage, stockage et valorisation du carbone) en particulier. Effectivement, il peut y avoir des frilosités, des réticences à affronter les choses inconnues ou mal maîtrisées, y compris dans les grands groupes où existent des tensions entre promoteurs de certaines filières et partisans du statu quo. Ainsi, les directions scientifiques ou les directions de la recherche ne délivrent pas forcément le même message que le groupe des actionnaires majoritaires. En fait, c'est un problème de gestion des risques au sein de l'entreprise. À côté de cela, la communication et l'opinion publique jouent un rôle crucial. À certains moments, des technologies sont portées comme étant vraiment des solutions ; peu après, comme étant des catastrophes potentielles. Et c'est assez difficile de maintenir un effort constant. Les orientations, les positions prises par l'État français sont aussi, pour beaucoup, le résultat de la pression que les acteurs engagés sont capables de faire passer, et ils sont organisés pour cela. On l'a dans le domaine de l'hydrogène avec l'Afhyac. On l'a sur le carbone, le club CO₂. Dans ce contexte, l'Ademe essaie de maintenir le cap sur les projets qu'elle accompagne et de constituer des communautés d'acteurs qu'elle soutient dans la durée de façon à maintenir un progrès, des évolutions, en intégrant l'ensemble des problématiques que je viens d'évoquer.

Dans les discussions sur la stratégie nationale de recherche en énergie, l'hydrogène, mais aussi le captage, la valorisation du CO₂ et le stockage biologique sont abordés. L'un des problèmes qui se posent sur ces sujets est celui du modèle économique. Le captage du CO₂, ce n'est qu'un coût ajouté à celui d'un dispositif existant. Aussi, la valorisation du CO₂, donc son usage, notamment dans la filière chimique, apparaît un peu comme une bouffée d'oxygène parce que cela permet de changer l'image du CO₂ et de dire : « Le CO₂ n'est pas juste un poste de coût, il peut être aussi une création de valeur. » Les entreprises, et plus spécifiquement les grands groupes, ont des politiques et des stratégies à construire dans la durée, avec une dynamique positive impulsée par la COP21, qui devrait, je l'espère, les inciter à prendre un peu plus de risques sur ces filières nouvelles.

Claire-Marie Pradier, Institut de chimie, CNRS

Je voudrais vous dire que les débats auxquels j'ai assisté cet après-midi m'ont beaucoup intéressée. Je trouve qu'ils devraient nourrir un peu plus l'opinion publique et qu'il faudrait trouver un moyen de diffuser mieux ces informations

scientifiques et de promouvoir la pluridisciplinarité, la pluralité des recherches, en tant qu'incubatrice d'innovation.

Le CNRS est le partenaire académique de nombreuses des recherches qu'on a vues aujourd'hui. C'est un partenaire qui apporte des moyens pour des projets à long terme. Je ne voudrais pas à ce sujet qu'on oppose trop le projet à long terme et le projet qui marche, et qui doit marcher très vite. Chez Solvay, on a compris cela depuis longtemps et les unités mixtes CNRS/Solvay sont des succès, qui font coexister des projets de recherche fondamentale avec des réalités et des besoins industriels, qui ne sont pas vus seulement à court terme. Cela veut donc dire qu'il faut que ce soit des projets qui marchent, mais pas forcément pour un développement immédiat.

Il ne faut pas opposer les deux façons de réfléchir. C'est en travaillant ensemble qu'on arrive aux meilleurs succès. Le CNRS soutient aussi l'aspect développement, valorisation, même si ce n'est pas le rôle du CNRS d'aller jusqu'au bout des développements.

Sur cette thématique « Conversion du CO_2 », le CNRS soutient des recherches dans de nombreux domaines, que ce soit la catalyse homogène, la catalyse hétérogène, l'électro-catalyse, l'électro-réduction, les matériaux innovants... La conversion du CO_2 , sous ses différents aspects, est un sujet d'étude dans de nombreux laboratoires de chimie.

Jacques Amouroux, École nationale supérieure de chimie de Paris

L'esprit de ma réflexion est la suivante : je pense qu'on est face à un problème géopolitique. L'aborder sur le plan scientifique exige des solutions mondialement acceptables. J'entends par là que, sur le plan géopolitique, on a aujourd'hui un certain nombre d'observateurs, sur le volet climatique, sur le volet technique, qui indiquent que l'excès de CO_2 est un frein au développement global de l'humanité aujourd'hui. Donc la question est posée : quelles sont les solutions à proposer ? Un premier aspect constructif consiste à voir si le CO_2 peut servir de stockage à l'énergie électrique en reprenant les savoirs des équilibres de la transformation CO_2/CO . Cette proposition est scientifiquement cohérente. Ainsi, les unités développées par l'équipe du Professeur Philip Rutberg à Saint-Petersbourg ont démontré, en utilisant des plasmas d'arc triphasé, que l'on pouvait parfaitement faire un bilan cohérent sur les plans technique, économique et financier avec, en plus, la possibilité de recycler les déchets urbains. Par ailleurs, et de façon complémentaire, la société Solvay engage des travaux importants sur la valorisation chimique du CO_2 ; la société Bayer aurait pu tout aussi bien faire état du développement de leurs polycarbonates, PMMA, etc. Ce sont là des valorisations intéressantes de la molécule CO_2 .

Concernant les travaux les plus récents ayant trait aux aspects biologiques, les études entreprises par les équipes japonaises sur les tombants océaniques ont montré que la vitesse de transformation du CO_2 en méthane par les

cyanobactéries conduisait à la production d'hydrates de méthane et, de ce fait, au recyclage du carbone. De façon simultanée, l'accident de la Plateforme « Deep Water Horizon » dans le golfe du Mexique tend à suggérer qu'en moins de six mois, les bactéries ont été capables de « dévorer » une grande partie du carbone émis sous forme d'hydrocarbures et, peut-être, d'éliminer les polluants organiques au profit d'une prolifération du plancton. Les biologistes ont alors repris ces observations au MIT, Caltech, etc. pour identifier des souches bactériennes appropriées au recyclage du CO_2 . Notons que ces derniers travaux ont montré que les pétroles de synthèse produits en milieu marin par les cyanobactéries représentent environ huit cents millions de tonnes par an, et soulignent que le cycle du carbone géré par la voie bactérienne ouvre un gisement de valorisation considérable.

Patrick Maestro, Solvay

Aujourd'hui, on devrait pouvoir valoriser des produits, des procédés impactant peu ou moins le climat. Le problème est que nos clients ne sont pas prêts à payer un centime de plus pour un produit biosourcé, ou issu de la valorisation du CO_2 . Il faut promouvoir davantage ces produits biosourcés en expliquant leur impact positif sur l'environnement ; c'est un enjeu sociétal majeur.

Jacques Amouroux, École nationale supérieure de chimie de Paris

Si nous raisonnons – car c'est un problème mondial – sur la globalité des émissions de CO_2 , elles augmentent en liaison avec la démographie mondiale. En 2015, on est aux environs de quarante gigatonnes émis. Le XX^e siècle a développé les macro-réacteurs industriels producteurs d'énergie électrique, thermique et mécanique, dont on reconnaît les bénéfices obtenus en termes de qualité de vie. Le XXI^e siècle sera probablement celui des micro-réacteurs biotechnologiques utilisant des souches bactériennes adaptées à la valorisation et au recyclage des produits carbonés et de sous-produits, dont le CO_2 .

conclusion

Marc Fontecave, Collège de France



conclusion

Primo Levi a écrit un livre qui s'appelle « Le système périodique » et chaque chapitre de ce livre a comme titre le nom d'un élément chimique. Il s'avère que le dernier chapitre s'appelle « Carbone ». Voilà ce que dit Primo Levi sur le CO₂, qui n'est pas uniquement un gaz à effet de serre : « Le carbone est l'élément clé de la substance vivante mais son entrée dans le monde vivant n'est pas aisée, elle doit suivre un itinéraire obligé (...). L'atome, accompagné de ses deux satellites qui le maintiennent à l'état de gaz, doit frôler une feuille, y pénétrer et y être fixé par un rayon de soleil (...) puis combiné avec de l'hydrogène pour être finalement inséré dans une chaîne, la chaîne de la vie. Quand nous aurons appris à en faire autant [et c'est du biomimétisme ou de la bio-inspiration dont il est question ici], nous aurons résolu le problème de la faim dans le monde ».

Pour Primo Levi, la problématique était la faim dans le monde, pas celle de l'énergie... « L'anhydride carbonique, [donc le dioxyde de carbone], qui constitue la matière première de la vie, la provision permanente dans quoi puise tout ce qui croît, et l'ultime destin de toute chair, n'est pas un des composants principaux de l'air, mais un ridicule déchet, une impureté (...). C'est de cette impureté toujours renouvelée que nous venons, nous les animaux et nous les plantes et nous l'espèce humaine. »

Revenons à la chimie et à la bioinspiration, au biomimétisme. Au fond, sur beaucoup de sujets, nous n'avons pas de solutions « clé en main », nous ne comprenons pas tout et, d'une certaine façon, l'approche bio-inspirée ou biomimétique est une forme de facilité intellectuelle dans le sens où on a effectivement devant nous un système qui réalise naturellement ce dont on a envie. Ces phénomènes-là sont extrêmement complexes. J'ai évoqué la difficulté des multiples cultures, de comprendre la biologie, la chimie, etc. Mais sur un certain nombre de sujets finalement, en s'inspirant du vivant, on a l'espoir de trouver des solutions, parce que la nature, après quatre milliards d'années d'évolution, a trouvé ces solutions.

Ce qui est aussi enthousiasmant, c'est cette possibilité de créer quelque chose qui ressemble à de la vie. Même si c'est une toute petite molécule, synthétiser une molécule du vivant, c'est fascinant. Imaginez les pionniers de l'interface chimie-biologie qui ont fabriqué les premières molécules présentes dans le vivant... c'est évidemment extraordinaire. Quand Tom et Ana Moore et Devens Gust synthétisent une vésicule qui est capable, avec très peu d'éléments chimiques, de produire de l'ATP avec la lumière, on ne peut qu'en être fasciné.

Enfin, il faut bien comprendre la difficulté des questions posées par l'activation des petites molécules ; ce sont des problèmes de fixation d'atomes, de transfert d'électrons multiples, de transfert de protons multiples, d'interface avec des électrodes ; j'inclus aussi les aspects photochimiques. Cette grande complexité est aussi l'une des motivations premières pour l'impulsion d'approches « chimie bio-inspirée ». La nature a réussi à assembler tout cela : les transferts d'électrons, de protons, les photons, les compartimentations, etc. La meilleure façon de savoir qu'on a compris comment elle a réussi ce tour de force est de le faire nous-mêmes, c'est absolument essentiel dans la démarche.

Connaître le vivant, le reproduire, c'est une science très fondamentale. Il faut toutefois le dire aujourd'hui : en France, comme dans beaucoup de pays, il s'agit d'une recherche qui souffre. Les chercheurs publics pâtissent évidemment d'un manque de moyens, d'une faible reconnaissance du métier de chercheur et de cette exigence constante de justifier leur activité par des applications sociétales à court terme. Il y a pourtant une communauté d'intérêts. Tout ce que l'État investit dans nos laboratoires publics, il faut faire en sorte qu'il soit valorisé à un moment donné. Et je pense que les entreprises françaises ont un rôle à jouer pour permettre de franchir ce cap-là.

Nous sommes encore dans une Europe avec des États, et la France a une mission, une ambition, qui est d'améliorer ce lien entre recherche académique et monde industriel. Patrick Maestro disait tout à l'heure : « On a tous les moyens de le faire. » Maintenant, il reste la volonté. Le sommet de Lisbonne avait donné à l'Europe un objectif de 3 % de son PIB pour la recherche, certains pays y sont presque, comme l'Allemagne. La France était à l'époque à 2,25 % de son PIB ; elle y est toujours, malgré une part publique de cette recherche parmi les plus importantes d'Europe. La « Royal Society » britannique se lamente d'ailleurs parce que la part de recherches publiques au Royaume-Uni est à 0,7 % du PIB (celle de la France est à 1 %). Donc, même si les laboratoires publics souffrent, l'État français demeure un acteur majeur de la recherche. Dans le même temps, la contribution en recherche et développement des entreprises françaises n'a pas augmenté depuis Lisbonne, elle a même peut-être diminué, et elle ne vient pas renforcer l'effort public.

Pour revenir au biomimétisme, à l'ordre du jour de cette journée, je constate que rien n'est encore passé dans le domaine du développement de l'industrie. Il faut aussi prendre acte du fait que cette chimie biomimétique n'est pas encore intégrée aux stratégies de l'industrie. Au niveau du secteur public cependant, on continue à travailler sur cette approche, dans l'espoir de réalisations significatives qui permettront de combler le fossé et d'innover, en France ou ailleurs.

annexe 1

Laboratoire d'excellence Arcane

LabEX Arcane



Les Laboratoires d'EXcellence (LabEX) sont l'un des instruments du programme d'investissements d'avenir lancé par le gouvernement français et destiné à soutenir la recherche d'ensemble d'équipes sur une thématique scientifique donnée.

Le projet du LabEX Arcane a été sélectionné en 2012 lors de la deuxième vague de financement. La dotation totale de 9 M€ est répartie de la façon suivante :

- 84 % est alloué aux financements de projets de recherche (recrutement de 80 doctorants et post-doctorants) ;
- 4 % à la formation (bourses de stage, formation « Prise de parole ») ;
- 12 % au fonctionnement et aux activités du labex (gouvernance et organisation d'événements).

Arcane regroupe sept laboratoires de recherche grenoblois pour lesquels la chimie moléculaire constitue le cœur de l'activité de recherche. À ce titre, et par son caractère multi-tutelle, il est un élément clé de la coordination locale en matière de recherche, de valorisation mais également de formation en chimie.

Arcane vise à relever deux défis majeurs :

- développer des systèmes bio-inspirés pour préparer un avenir sans combustible fossile ;
- intégrer les connaissances actuelles de la biologie moléculaire pour concevoir de nouveaux systèmes bio-ciblés efficaces à visée thérapeutique ou analytique.

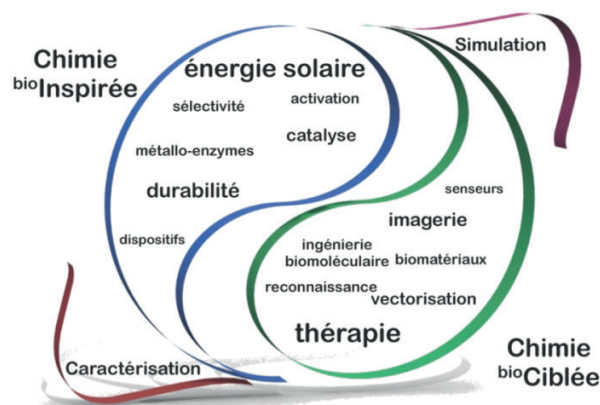
Le premier axe du laboratoire d'excellence vise donc à s'inspirer de systèmes biologiques pour développer de nouvelles approches pour les applications énergie-environnement (activation de petites molécules, photo-électrocatalyse, pile à combustible), ou concevoir des nouveaux systèmes moléculaires à visée thérapeutique ou analytiques.

L'axe biociblé propose la conception de molécules et systèmes complexes qui peuvent interagir avec le vivant et ainsi présenter des applications dans le domaine de la santé : agent d'imagerie ou de vectorisation, système de détection de pathogène ou de diagnostic. Les projets en cours vont du ciblage de récepteurs à la conception de nanosenseurs permettant de détecter des micro-organismes.

Ces deux axes s'appuient sur des développements méthodologiques en caractérisation. Des méthodes et techniques innovantes sont développées qui permettent une meilleure description de la fonctionnalisation de surface, via l'obtention d'informations structurales sur des nano-objets difficiles à étudier classiquement. Cet ensemble repose sur un socle 'simulation' orienté vers l'utilisation de méthodes multi-échelles pour décrire les interactions biologiques et vers l'application de la chimie quantique pour rationaliser les propriétés physico-chimiques de complexes modèles de sites actifs.

7 laboratoires en réseau

- **DCM** (Département de chimie moléculaire)
- **CERMAV** (Centre de recherche sur les macromolécules végétales)
- **DPM** (Département de pharmacochimie moléculaire)
- **LCBM** (Laboratoire de chimie et biologie des métaux)
- **LCIB** (Laboratoire de chimie inorganique et biologique)
- **LETI** (Laboratoire d'électronique et de la technologie de l'information)
- **SPrAM** (Laboratoire structure et propriétés d'architectures moléculaires)



annexe 2

Centre européen d'excellence en biomimétisme de Senlis

CEEBIOS



annexe 2 : CEEBIOS, Centre européen d'excellence en biomimétisme de Senlis

Le CEEBIOS vise à créer sur un ancien site militaire un ensemble d'activités complémentaires liées à une discipline en plein essor : le biomimétisme. Dans un esprit campus, le centre favorise les échanges et la coopération entre des scientifiques, des équipes de recherche & développement de grands groupes industriels, des ingénieurs, des start-ups spécialisées, des enseignants et des étudiants. L'objectif est novateur et audacieux, il est de faire du site un lieu référent et unique, reconnu et renommé, au service de la promotion du biomimétisme, du développement de cette filière d'avenir et du rayonnement du territoire.

Espace attendu de mutualisation et de coopération, le CEEBIOS est un lieu unique situé dans un endroit stratégique, à 40 km de Paris, à vingt minutes de l'aéroport Roissy-Charles de Gaulle, au cœur d'un espace remarquable pour sa richesse patrimoniale, dans un écrin de verdure préservé, propice à stimuler l'enseignement, l'innovation, la recherche, la formation et le développement.

Il s'agit d'un programme au cœur d'un projet territorial, mais dont l'ampleur et les répercussions en font un sujet d'intérêt national, comme en témoignent les soutiens scientifiques, politiques et industriels déjà exprimés.

Ce centre se positionne en catalyseur de la richesse des compétences nationales du monde académique, de l'enseignement et de la R&D industrielle autour de quatre axes :

- fédérer et animer un nouveau réseau de compétences ;
- accompagner l'émergence de projets innovants issus du biomimétisme ;
- former et sensibiliser professionnels, étudiants, opinion publique et influenceurs ;
- assurer une dynamique créative collaborative, transdisciplinaire et transectorielle par l'incubation de projets sur le site, basée sur la mutualisation d'espaces de bureaux et de laboratoires.

Plus d'informations sont disponibles sur le site de l'association : www.ceebios.com.





Conditions générales d'utilisation

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (3, rue Hautefeuille — 75006 Paris), est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (loi du 1^{er} juillet 1992 — art. L.122-4 et L.122-5 et Code pénal art. 425).

Dépôt légal : avril 2017
ISSN : en cours

Directrice de la publication : Laurence Monnoyer-Smith
Maquettage et réalisation : Chromatiques, Paris



Colloque
« Biomimétisme et
chimie durable »,
10 novembre 2015

La démarche biomimétique en recherche et développement peut-elle susciter de nouvelles « ruptures » soutenables en chimie ? Quelles voies de recherches, directement inspirées du métabolisme du vivant, sont explorées aujourd'hui en France, dans le contexte de la transition énergétique et au service de procédés chimiques novateurs et décarbonés ?

Le Commissariat général au développement durable et le laboratoire d'excellence Arcane ont organisé, le 10 novembre 2015, un colloque scientifique centré sur ces questions et dédié spécifiquement à deux thématiques : la catalyse de l'hydrogène et la valorisation du dioxyde de carbone.

Biologistes, chimistes et acteurs industriels ont proposé, dans le cadre d'exposés et de débats, un tour d'horizon des connaissances scientifiques et techniques et des perspectives de recherche-développement offertes dans ces deux domaines d'avenir pour une chimie durable.



Direction de la recherche et de l'innovation
Service de la recherche
Tour Séquoia
92055 La Défense cedex

www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr

