



## Mettre au point de nouveaux catalyseurs : la catalyse enzymatique

Si la corrosion des matériaux métalliques par des bactéries est un phénomène redouté par les métallurgistes, ses mécanismes, qui font intervenir des enzymes spécifiques, sont d'un grand intérêt dans le cas des piles à combustible de type PEMFC. En effet, l'ajout d'enzymes, capables de reproduire les phénomènes de biocorrosion, permet d'augmenter les vitesses des réactions se produisant au niveau de l'anode et de la cathode.



Pile à combustible de type PEMFC sur laquelle ont été réalisés des essais pour développer de nouveaux catalyseurs.

Deux articles parus fin 2002 dans des journaux scientifiques<sup>(1)</sup> proposent d'exploiter les sédiments marins pour produire de l'électricité. Les auteurs construisent une pile à combustible dont l'une des électrodes, l'anode, est enfouie dans les sédiments (milieu anaérobie) et l'autre, la cathode, est placée proche de la surface (eau plus ou moins saturée en oxygène dissous). Leurs résultats montrent que c'est la colonisation de la surface de l'anode par des bactéries spécifiques qui augmente de façon remarquable l'efficacité du transfert des électrons.

Dans le même temps, et indépendamment de ces travaux, deux équipes françaises, l'une du CNRS (Laboratoire de génie chimique, Toulouse), l'autre du CEA (Laboratoire d'étude de la corrosion aqueuse, centre de Saclay), déposent deux demandes conjointes de brevet intitulées *Pile à combustible utilisant des enzymes en tant que catalyseurs des réactions cathodique et/ou anodique*<sup>(2)</sup> et *Pile à combustible utilisant des biofilms en tant que catalyseurs des réactions cathodique et/ou anodique*<sup>(3)</sup>. Il s'agit bien du même phénomène : les bactéries peuvent être utilisées pour produire de l'électricité.

(1) *Science* (D. R. Bond et al. *Science* 295 (2002) 483-485) et *Nature Biotechnology* (L. M. Tender et al. *Biotech. Nat.* 20 (2002) 821-825).

(2) Demande de brevet 02 01488 du 7 février 2002.

(3) Demande de brevet 02 10009 du 6 août 2002.

### Tirer profit d'un phénomène redouté

Les études menées au CEA et au CNRS sur les mécanismes de la catalyse par les bactéries (ou biocatalyse) des réactions anodiques et/ou cathodiques ont de plus mis en évidence le rôle essentiel joué par les enzymes. Pour l'anecdote, ces recherches étaient conduites initialement dans le cadre de programmes et de réseaux européens de recherches sur la corrosion des aciers inoxydables en eau de mer, avec l'aide d'une équipe italienne du Conseil national de recherches (CNR, Institut de la corrosion marine des métaux, Gênes). Dans des conditions bien précises, des coupons d'acier immergés en mer voient leur surface colonisée par des micro-organismes capables d'accélérer considérablement la vitesse de réduction de l'oxygène dissous. Les micro-organismes se fixent à la surface du matériau en produisant des polymères qui forment un film adhérent, appelé *biofilm*. Le phénomène de biocatalyse de la réduction de l'oxygène, provoqué par les biofilms marins, est connu depuis une dizaine d'années et très redouté, car il est à l'origine de sévères corrosions de ces aciers. Il est donc généralement farouchement combattu. Au contraire, si les physiciens favorisent le phénomène en choisissant les bonnes conditions opératoires, le développement de micro-organismes marins rend les coupons d'acier inoxydable aussi efficaces que le platine vis-à-vis de la

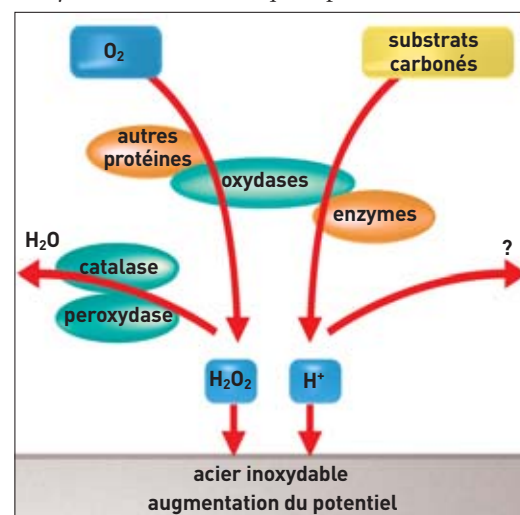


Figure 1. "Modèle enzymatique" de la biocorrosion des aciers inoxydables en eaux naturelles. Dans ce modèle, les oxydases en présence de sucre (substrats carbonés) et d'oxygène ( $O_2$ ) catalysent la formation de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et d'acide ( $H^+$ ). La présence de peroxyde d'hydrogène et d'acide à l'interface matériau/biofilm conduit à une augmentation du potentiel de corrosion libre de l'acier inoxydable. Cependant, la présence d'autres enzymes comme les catalases ou les peroxydases catalyse la dégradation du peroxyde d'hydrogène (en eau  $H_2O$ ), et la diffusion ou la dilution peuvent également limiter l'acidité du biofilm à l'interface.

réduction de l'oxygène. L'intérêt de la catalyse bactérienne, dans le cadre des piles à combustible, est alors évident. Les études sur les mécanismes de la biocatalyse ont conduit à mettre en évidence le rôle majeur joué par les enzymes dans l'accélération des vitesses des réactions cathodiques de corrosion : ainsi, les physiciens parlent du modèle enzymatique de biocorrosion des aciers inoxydables en eaux naturelles (figure 1).

### Sélectionner l'enzyme appropriée

En ce qui concerne la biocatalyse enzymatique dans les piles à combustible, le choix des premiers essais s'est porté sur la réaction cathodique, qui est en général l'étape limitante dans les piles PEMFC. Dans ce type de pile, le catalyseur des réactions anodique et cathodique est du platine. La première étape a consisté à chercher une enzyme qui reproduise les phénomènes observés de biocorrosion, mais non toxique, facile à manipuler et pas trop chère. Plusieurs types d'oxydases se sont révélés capables de reproduire le comportement électrochimique des aciers inoxydables en eaux naturelles (figure 2). Parmi celles-ci, la glucose oxydase a été sélectionnée pour les essais sur pile PEMFC, car cette enzyme est à la fois non toxique, peu chère (c'est l'une des oxydases les moins chères actuellement) et relativement facile à mettre en œuvre.

### Une vitesse de réaction accrue

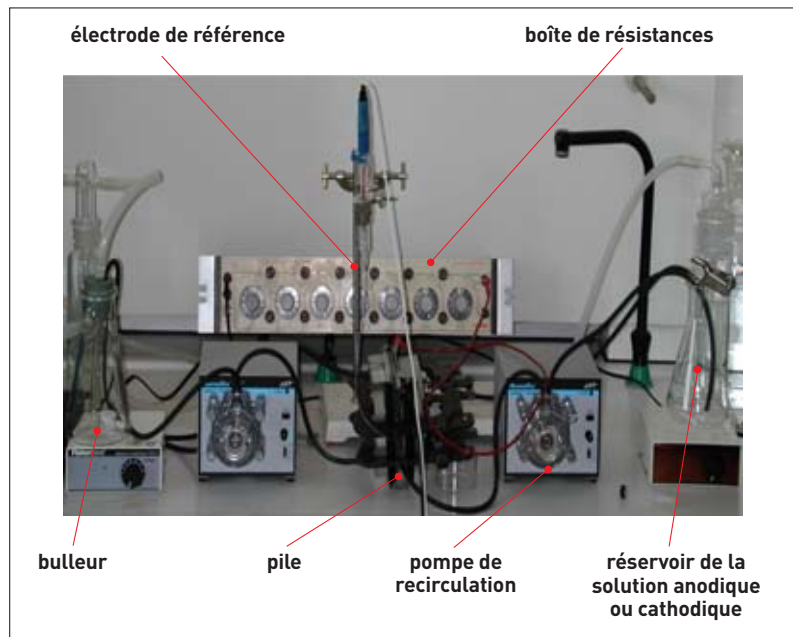
Une première campagne d'essais, réalisée sur une pile PEMFC en milieu aqueux, a mis en évidence des augmentations importantes des cinétiques de la réaction cathodique (facteur 10 à 100 et plus, en fonction de la puissance délivrée) à température ambiante. Des expériences ont également été menées sur une pile  $H_2/O_2$  de laboratoire, avec des électrodes en graphite et une charge préalable de platine de  $1 \text{ mg/cm}^2$ . Lorsque la glucose oxydase et son substrat, le glucose, ont été ajoutés préalablement dans le compartiment cathodique, une augmentation de la puissance délivrée par la pile a été observée (figure 3). Les recherches se poursuivent, qu'elles soient à caractère fondamental (caractérisation électrochimique de cette catalyse, relation entre le substrat et les enzymes...) ou à caractère technologique (optimisation de l'introduction de l'enzyme et de son substrat, effets d'échelle, influence du substrat...).

### Élargir les perspectives

La mise en évidence de ces phénomènes de biocatalyse sur les matériaux conducteurs ouvre des perspectives nouvelles par l'identification d'un lien électrochimique entre matériaux et micro-organismes. Les biofilms, par les bactéries et/ou les enzymes qu'ils contiennent, peuvent être actifs électrochimiquement et conférer aux matériaux conducteurs des propriétés de comportement inattendues. C'est dans cette perspective, plus vaste que l'application aux piles à combustible, que le programme européen EA-Biofilm (*Electro-Active Biofilm*) a démarré en septembre 2004.

➤ **Damien Féron\*** et **Alain Bergel\*\***

\*Direction de l'énergie nucléaire  
CEA centre de Saclay  
\*\*CNRS Toulouse



Dispositif expérimental où sont menés des essais sur une pile aqueuse  $H_2/O_2$  pour étudier l'influence de l'ajout d'enzymes dans le compartiment cathodique sur la puissance délivrée par la pile.

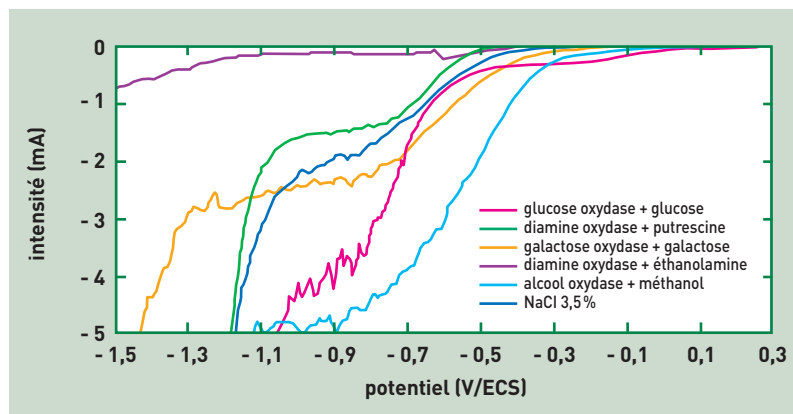


Figure 2. Comparaison des intensités, exprimées en milliampère (mA), des réactions cathodiques pour cinq oxydases en fonction du potentiel, mesuré en volts par rapport à une électrode de référence dite "au calomel saturée" (V/ECS). Ces courbes mettent en évidence que les intensités cathodiques sont maximales avec l'alcool oxydase et avec la glucose oxydase. Les deux diamines oxydases correspondent à deux amines différentes.

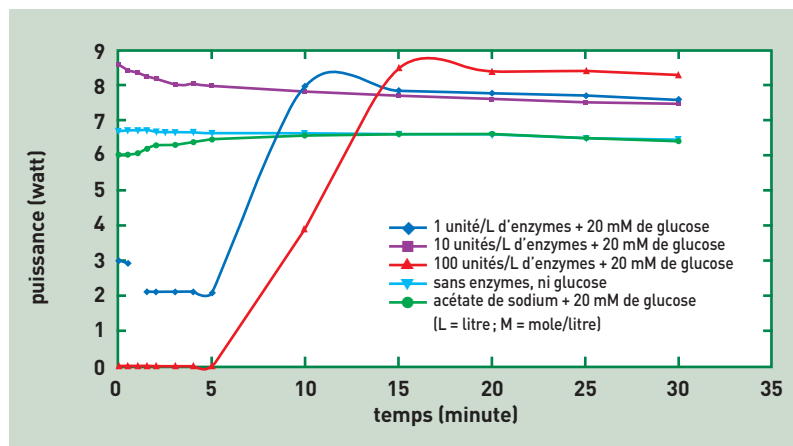
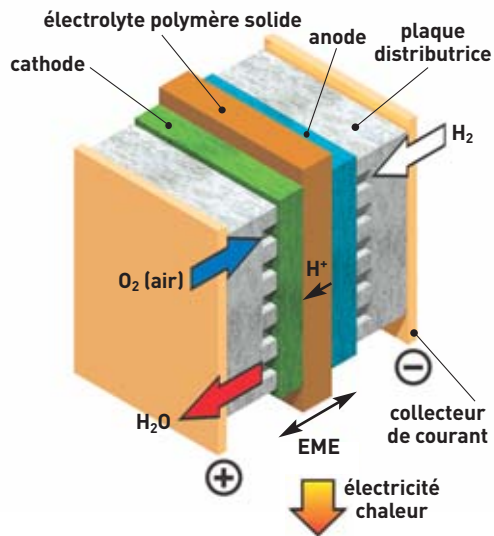


Figure 3. Puissance délivrée en fonction du temps par une pile  $H_2/O_2$ , dans laquelle des enzymes et leurs substrats ont été ajoutés à des teneurs différentes dans le compartiment cathodique. Les deux courbes "sans enzymes" correspondent aux essais réalisés avant et après l'utilisation d'enzymes. L'ajout de glucose oxydase conduit à une augmentation de 15 à 25% de la puissance délivrée.

C

# Comment fonctionne une pile à combustible ?



Principe de fonctionnement de la pile à combustible. Exemple de la pile à membrane échangeuse de protons. EME représente l'ensemble électrodes-membrane.

La pile à combustible repose sur un principe fort ancien, puisque c'est en 1839 que Sir William Grove construisit la première cellule électrochimique fonctionnant avec de l'**hydrogène** comme carburant, mettant ainsi en évidence la possibilité de produire du courant électrique par conversion directe de l'énergie chimique du **combustible**. La pile à combustible ayant la particularité d'utiliser deux gaz – l'hydrogène  $H_2$  et l'oxygène  $O_2$  – comme couple électrochimique, les réactions d'**oxydo-réduction** qui s'opèrent dans la pile sont donc particulièrement simples. La réaction se produit au sein d'une structure (la **cellule électrochimique élémentaire**) essentiellement composée de deux **électrodes** (l'**anode** et la **cathode**) séparées par un **électrolyte**, matériau permettant le passage des **ions**. Les électrodes mettent en jeu des **catalyseurs** pour activer d'un côté, la

réaction d'**oxydation** de l'hydrogène, et de l'autre côté, la réaction de **réduction** de l'oxygène.

Dans le cas d'une pile à électrolyte acide (ou pile à membrane échangeuse de **protons**), l'hydrogène de l'anode est dissocié en protons (ou ions hydrogène  $H^+$ ) et en **électrons**, suivant la réaction d'oxydation :  $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ . À la cathode, l'oxygène, les électrons et les protons se recombinent pour former de l'eau :  $2 H^+ + 1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow H_2O$ . Le principe de la pile à combustible est donc inverse à celui de l'**électrolyse** de l'eau. La tension thermodynamique d'une telle cellule électrochimique est de 1,23 volt (V). Toutefois, en pratique, la pile présente une différence de potentiel de l'ordre de 0,6 V pour des **densités de courant** de 0,6 à 0,8 A/cm<sup>2</sup>. Le rendement d'une telle cellule est donc d'environ 50%, l'énergie dissipée l'étant bien évidemment sous forme de chaleur.