

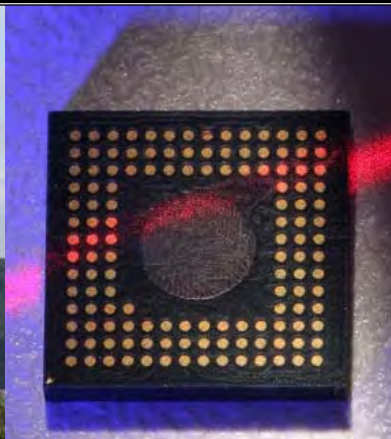


energie atomique • énergies alternatives

DOSSIER DE PRESSE



Centrale nucléaire – Crédit : F. Rhodes/CEA



Micro-batteries Lithium-ion – Crédit : P. Avavian/CEA
Collaboration (CEA-STMicroelectronics)



Panneaux solaires – Crédit : C. Dupont/CEA

Matériaux pour l'énergie : quelles solutions pour demain ?

Mardi 21 septembre 2010

CONTACT PRESSE : CEA / Service Information-Média

Céline LIPARI Tél. : 01 64 50 14 88 - celine.lipari@cea.fr

CEA Saclay / Siège
Direction de la Communication
Service Information-Média
91191 Gif-sur-Yvette Cedex
Tél. : (33) 01 64 50 20 11
Fax : (33) 01 64 50 28 92
www.cea.fr/presse

Sommaire :

Matériaux pour l'énergie : quelles solutions pour demain ?

3 Introduction

6 Les matériaux pour le nucléaire

- 6 Spécificités des matériaux pour le nucléaire
- 7 Suivre et anticiper le comportement des matériaux du parc de réacteurs actuels
- 15 Quels matériaux pour demain ?
- 18 Les outils pour suivre et anticiper le comportement des matériaux

21 Les matériaux dédiés aux nouvelles technologies pour l'énergie (NTE)

- 21 Les enjeux de la science des matériaux pour les NTE
- 22 Les besoins matériaux dans le domaine du transport
- 29 Les besoins matériaux dans le domaine de l'énergie solaire

34 Une recherche sur les matériaux irriguée par la recherche fondamentale

- 34 Connaître et maîtriser la matière pour identifier de nouvelles pistes technologiques
- 34 Concevoir, modéliser, tester des matériaux et des procédés nouveaux

37 Annexe

- 38 Des exemples de développement matériaux appliqués dans des domaines très différents

Introduction

Les défis des matériaux pour l'énergie

Disposer de formes d'énergies compétitives, sûres et propres, en particulier non émettrices de gaz à effet de serre, tel est l'objectif que poursuit le CEA à travers ses recherches et développements sur l'énergie. En appui des industriels, le CEA cherche à optimiser le parc actuel des réacteurs nucléaires, travaille sur la conception des systèmes nucléaires du futur, et soutient l'essor des nouvelles technologies pour l'énergie (NTE), notamment le photovoltaïque et les batteries Lithium-ion.

Tous ces projets ont un point commun : leur succès dépend de la mise au point et de la maîtrise de matériaux aux performances techniques très spécifiques. Au cœur du processus d'innovation des systèmes énergétiques, les matériaux du futur devront répondre à des spécifications toujours plus exigeantes en termes de sûreté, d'économie d'élaboration, de résistance, de durabilité, d'impact environnemental et de capacité de recyclage. Véritables enjeux économiques et stratégiques, les matériaux déterminent la faisabilité et la viabilité de ces technologies. Conscient de leur importance, le CEA a créé en 2006 le Programme transversal « Matériaux avancés », destiné à amplifier le couplage entre la recherche amont et les développements technologiques mais aussi à susciter et renforcer les alliances avec les meilleurs partenaires. Cette organisation a en outre l'avantage de favoriser les échanges entre les différents projets, notamment en ce qui concerne les outils prédictifs du comportement des matériaux.

Dans le domaine de l'énergie, le CEA contribue très activement à deux types de recherche sur les matériaux : une R&D sur les **matériaux pour le nucléaire** et une R&D sur les **matériaux dédiés aux NTE** (photovoltaïque, stockage de l'électricité, etc.).

Dans le domaine du nucléaire, le CEA poursuit trois objectifs :

- optimiser l'utilisation du parc de réacteurs nucléaires en service,
- étudier la possibilité d'allonger la durée de fonctionnement du parc de réacteurs actuels en toute sûreté,
- concevoir les matériaux du futur pour les réacteurs de quatrième génération.

Les technologies de l'industrie nucléaire ont notamment pour spécificité d'être conçues pour du très long terme (plusieurs dizaines d'années d'exploitation). Certains composants tels que la cuve du réacteur ne peuvent pas être remplacés. Il s'avère donc nécessaire de développer une science prédictive du comportement des matériaux sur des temps longs et des expériences accélérées pour simuler, par exemple, les effets de l'irradiation – exposition à un flux de neutrons – sur les matériaux. La science des matériaux du nucléaire nécessite également des outils lourds d'élaboration ainsi que des moyens adaptés de caractérisation, de préférence à une échelle pouvant être

confrontée avec les résultats de la simulation.

Dans le domaine des matériaux dédiés aux NTE, les évolutions technologiques sont plus rapides et la concurrence entre les nombreux acteurs sévère. C'est pourquoi le CEA mène une R&D en étroite collaboration avec les industriels pour concevoir les futurs systèmes énergétiques amenés à équiper les voitures, l'habitat ou encore les appareils nomades.

Les matériaux de demain pour le photovoltaïque devront permettre :

- d'augmenter le rendement des cellules photovoltaïques tout en abaissant leur coût,
- d'élargir la gamme des cellules photovoltaïques en fonction des différents types d'applications industrielles.

Les nouveaux matériaux destinés à stocker l'énergie devront, quant à eux, permettre :

- d'augmenter les densités de puissance et/ou d'énergie,
- d'optimiser la sécurité intrinsèque des accumulateurs,
- de prolonger la durée de vie des accumulateurs,
- de réduire les coûts.

Toutes ces avancées reposent sur une recherche fondamentale de pointe et sur des partenariats forts : laboratoires communs, plateformes technologiques, alliances.

Le Programme transversal sur les matériaux avancés au CEA

Pour concevoir sur mesure les matériaux de demain liés à l'énergie, à un coût acceptable, dans des conditions de respect de l'environnement et d'économie maximale des matières premières, le CEA a créé, en 2006, le programme transversal « Matériaux avancés », qui a pour objectif d'animer et de structurer tous les projets relatifs aux matériaux. Ce programme a notamment pour mission d'amplifier le couplage entre la recherche amont et les développements technologiques mais aussi de susciter ou de renforcer les alliances avec les meilleurs partenaires. Fédérant plus de 450 chercheurs au sein du CEA, le programme travaille entre autres dans les domaines de la métallurgie haute performance, des composites et céramiques avancées, de l'ingénierie des surfaces, de la synthèse et de l'intégration d'édifices nanométriques. Prévoir le vieillissement des matériaux dans un contexte d'allongement de la durée de vie des réacteurs, concevoir les matériaux des centrales du futur, développer des matériaux avancés destinés aux énergies alternatives, en particulier le photovoltaïque ou encore les batteries Lithium-ion, font partie des enjeux stratégiques de ce programme.

Ce dossier de presse présente les grands enjeux matériaux liés à l'énergie nucléaire et aux énergies alternatives ainsi que les moyens mis en œuvre par le CEA pour y répondre.

Les matériaux pour le nucléaire

Les enjeux de la science des matériaux pour le nucléaire

Au cœur des enjeux actuels, la science des matériaux pour le nucléaire doit entre autres répondre aux questions suivantes : quelle durée de fonctionnement pourront atteindre les réacteurs ? Quels matériaux peuvent améliorer leur rendement et leur disponibilité ? Lesquels équiperont les centrales des prochaines générations ?

Spécificités des matériaux pour le nucléaire

Les « matériaux pour le nucléaire » désignent l'ensemble des matériaux utilisés dans les réacteurs des centrales nucléaires. Comme tout matériau, ceux-ci vieillissent au fil des ans. Le problème est pourtant plus complexe que dans les autres industries. En effet, aux causes classiques de dégradations que sont les sollicitations thermomécaniques ou la corrosion, vient s'ajouter une autre contrainte pour les matériaux des gaines et structures de l'assemblage combustible, de la cuve et des structures internes¹ : l'irradiation². Le flux de neutrons auquel sont exposés les matériaux vient frapper la matière, modifiant ainsi progressivement ses propriétés.

Les matériaux du nucléaire doivent donc résister à de multiples contraintes : fortes irradiations, sollicitations thermique, mécanique et chimique. Leur tenue, au cours du temps, détermine la durée de fonctionnement des réacteurs et conditionne leur sûreté et leurs performances. C'est pourquoi, il est primordial de les étudier avant et pendant leur fonctionnement dans un réacteur. D'autant plus que certains matériaux tels que les gaines de combustible et la cuve constituent des barrières de sûreté, qui doivent rester étanches en conditions normales, incidentelles et accidentelles, durant toute leur durée de vie, aux produits de fission radioactifs s'accumulant dans le combustible.

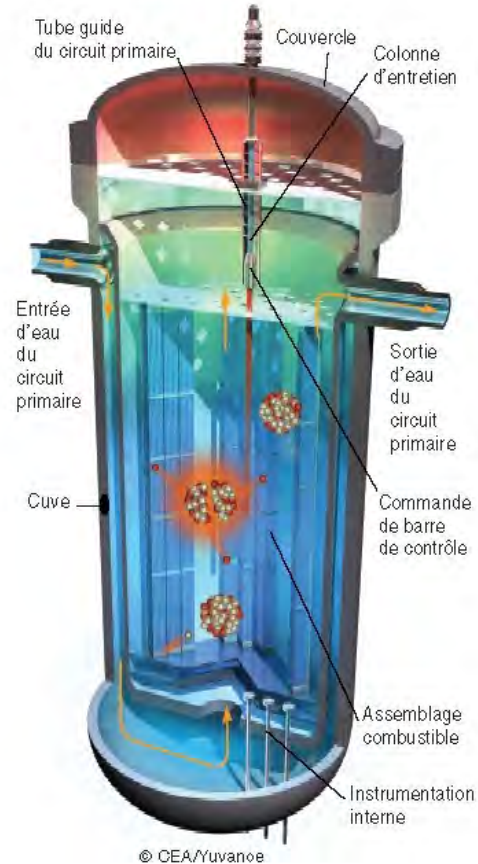
Plus de cinquante années de recherches sur les matériaux ont permis au CEA de devenir au plan international l'un des organismes les plus compétents dans le domaine. Qualifier les matériaux, comprendre et anticiper leur comportement sous flux de neutrons, constituent des priorités du CEA, à la fois pour garantir la sûreté des installations, définir leur durée de vie, optimiser leurs performances, ou encore déterminer les matériaux des centrales nucléaires du futur.

¹ A l'exception des assemblages combustibles, des grappes de commande et des dispositifs d'instrumentation, tous les matériels présents à l'intérieur de la cuve constituent les structures internes.

² Irradiation : exposition à un flux de neutrons. Certains matériaux du réacteur tels que les matériaux des circuits primaire et secondaire ou les générateurs de vapeur ne sont pas soumis à l'irradiation. Ils ne seront pas abordés dans ce dossier de presse.

Cuve d'un réacteur à eau sous pression

C'est une enceinte métallique étanche en acier renfermant le cœur du réacteur, les structures de supportage de ce cœur et les structures de guidage des grappes de contrôle.



Suivre et anticiper le comportement des matériaux du parc de réacteurs actuels

Etudier le comportement des matériaux du parc de réacteurs actuels permet non seulement de garantir la sûreté de l'exploitation industrielle des centrales mais également d'optimiser les performances des matériaux en anticipant leur vieillissement. Les arrêts non programmés des centrales nucléaires sont souvent dus à des problématiques matériaux : rupture de gaines de combustibles ou fissure de tuyauterie, entre autres. Bien connaître ces structures est un enjeu de taille pour améliorer la politique de maintenance préventive d'EDF et ainsi augmenter la disponibilité des centrales. Par ailleurs, suivre le comportement des matériaux du parc de réacteurs actuels permettra de répondre à la question suivante : pendant combien de temps pourront encore fonctionner les centrales nucléaires actuelles en toute sûreté ?

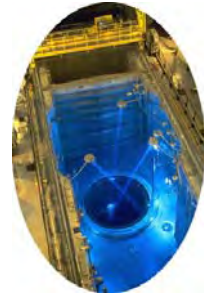
L'enjeu : étudier la possibilité d'allonger la durée de fonctionnement des réacteurs existants en toute sûreté

Les premières centrales de deuxième génération³ ont été construites dans les années 70. Leur design est celui des réacteurs à eau sous pression, développés aux Etats-Unis. Conçues initialement pour durer une quarantaine d'années, les centrales nucléaires vieillissent plutôt bien, comme en témoigne le retour d'expérience sur le parc mondial⁴. Or les centrales nucléaires voient leur rentabilité augmenter considérablement une fois l'investissement initial amorti. L'allongement de la durée de fonctionnement des réacteurs est donc un enjeu majeur pour les électriciens. C'est pourquoi de nombreux exploitants nucléaires dans le monde demandent actuellement à l'autorité de sûreté de leur pays l'autorisation de prolonger la durée de vie de leurs installations. Le parc de réacteurs français est plus jeune que la moyenne mondiale, EDF envisage donc de demander l'autorisation de prolonger la durée de fonctionnement de ses réacteurs.

L'évaluation de la durée d'utilisation des réacteurs nucléaires exige une connaissance très fine des mécanismes de vieillissement de tous leurs composants. Il faut aussi disposer de moyens de diagnostic et de contrôle fiables. Le CEA conduit des recherches dans ces deux domaines pour garantir aux industriels du nucléaire l'allongement de la durée d'utilisation des réacteurs existants en toute sûreté.

³ En France, la deuxième génération de réacteurs est constituée de réacteurs à eau sous pression (REP). La mise en opération de la première centrale de deuxième génération en France a eu lieu à Fessenheim (Haut-Rhin), en 1977. Auparavant, la technologie Uranium naturel-graphite-gaz (UNGG) était utilisée (première génération de réacteurs).

⁴ En France, l'autorisation de création des réacteurs nucléaires ne fixe pas de limite de durée. A tout moment, l'Autorité de sûreté nucléaire (ASN) peut décider d'arrêter une centrale si elle juge le niveau de sûreté insuffisant. Tous les dix ans, un examen de sûreté des installations est réalisé par l'ASN). Cet examen a pour objectifs de contrôler en profondeur le respect de l'ensemble des exigences de sûreté, de vérifier que le vieillissement ne porte pas atteinte au niveau de sûreté des réacteurs, d'apporter des modifications à l'installation afin d'améliorer encore davantage son niveau de sûreté et de juger de la possibilité de poursuivre l'exploitation des installations jusqu'au prochain réexamen de sûreté.



La cuve du réacteur

Température : 288°C, **Pression** : 155 bars

Flux de neutrons : $70 \times 10^9 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ($E > 1\text{MeV}$), ce qui signifie que, chaque seconde, 70 milliards de neutrons d'une énergie supérieure à un million d'électronvolts frappent chaque centimètre carré de la cuve.

Niveau de dommages dus à l'irradiation : 0,1 dpa en fin de vie, ce qui signifie que 10 % des atomes ont été déplacés par rapport à leur position initiale.

Crédit : La médiathèque
EDF / C. Pauquet

Pesant plus de 100 tonnes, mesurant 12 mètres de haut, environ 4 mètres de diamètre, 20 cm d'épaisseur, réalisée en acier (acier 16MND5), la cuve constitue la deuxième barrière de confinement des matières radioactives (après la gaine, enfermant le combustible). Irremplaçable, elle détermine, en grande partie, la durée de fonctionnement de la centrale. A ce titre, elle est un élément dont la tenue mécanique est requise de manière impérative en conditions accidentelles. Aussi fait-elle l'objet d'un programme spécifique de surveillance et d'évaluation de durée de vie.

Un large programme de R&D auquel participe très activement le CEA a pour objectif de comprendre l'influence de l'irradiation sur ce matériau et de prédire la durée de vie de la cuve. Celui-ci porte sur les critères physiques justifiant la tenue des cuves. Le programme mené par le CEA est complémentaire du programme de surveillance mené par EDF⁵. Outre l'évaluation de la fluence⁶ atteinte par la cuve, ce programme prévoit notamment de :

- réaliser des irradiations d'échantillons d'aciers de cuve représentatifs de la partie courante ou des zones de soudure en réacteur expérimental,
- développer des méthodes pour la détermination des propriétés mécaniques et pour l'évaluation des marges de résistance disponibles en mécanique de la rupture.

⁵ Au sein de son programme de surveillance établi en concertation avec les autorités de sûreté, EDF irradie dans chaque réacteur des échantillons (encore appelés éprouvettes) de matériau de cuve. Ces derniers, positionnés plus près du cœur du réacteur, sont donc soumis à un flux de neutrons environ 3 fois plus important que celui reçu par la cuve, ce qui permet d'anticiper le vieillissement des matériaux.

⁶ Fluence : unité de dose utilisée pour quantifier l'irradiation des matériaux. C'est le nombre de particules (ici neutrons) arrivant par unité de surface durant l'irradiation.

Toutes ces études confortent le choix de l'acier 16MND5 comme matériau de cuve. Ayant, jusqu'à présent, réussi à obtenir avec succès les renouvellements de l'autorisation décennale d'exploitation des centrales, il est envisageable que la plupart des centrales françaises pourront poursuivre leur exploitation jusqu'à 40 ans et même être prolongées jusqu'à 60 ans. Ce matériau, ayant fait ses preuves depuis maintenant 30 ans, est également utilisé pour les cuves des EPR de 3^{ème} génération.

Comment mesurer l'impact des neutrons sur la matière ?

Dans un réacteur en fonctionnement, chaque seconde, environ 70 milliards de neutrons d'une énergie supérieure à un million d'électronvolts (1 MeV) viennent frapper chaque centimètre carré de la cuve. L'impact des neutrons sur les matériaux provoque des défauts qui s'additionnent au cours du temps. Les métallurgistes utilisent la notion de déplacement par atome (dpa) pour décrire le niveau de dommages dus à l'irradiation. Cet indice décrit le nombre de déplacements subis par chaque atome. En fin de vie d'une centrale, certains éléments comme les structures internes cumulent ainsi jusqu'à 80 dpa. Cette réorganisation des atomes à l'échelle microscopique peut entraîner des modifications de propriétés des matériaux à l'échelle macroscopique. Ainsi, l'accumulation de lacunes⁷ peut-elle conduire à une perte de densité du métal et donc à son gonflement, un problème dont pourraient souffrir notamment les structures internes.

Les gaines de combustible

Température : 320°C-350°C, **Pression** : 155 bars

Flux de neutrons : $70 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (E > 1MeV) ; flux 1 000 fois plus important que celui reçu par la cuve

Niveau de dommages dus à l'irradiation : 10-15 dpa en fin de vie



Crédit : P. Stroppa/CEA

La gaine constitue la première barrière de confinement des matières radioactives. Elle subit le plus fortement les sollicitations d'origines thermique, neutronique, mécanique et chimique. En isolant complètement le combustible du fluide caloporteur, elle subit de très fortes différences de pressions et de températures. Avec le temps, elle doit supporter le gonflement progressif du combustible et son expansion volumique lors des variations de puissance du réacteur. Elle doit également résister à la corrosion due à l'eau du circuit primaire. Sous l'effet du flux de neutrons, la gaine se déforme (elle s'allonge et son épaisseur diminue), elle durcit et se fragilise. Toutes ces contraintes justifient l'attention soutenue qui lui est portée.

La gaine est un élément remplaçable ; mais maîtriser et prédire son vieillissement est une nécessité pour permettre à l'exploitant d'optimiser les

⁷ Lacune : un atome est chassé de son emplacement dans le réseau cristallin.

périodes de changement des gaines et ainsi augmenter la disponibilité de ses centrales. C'est dans ce but que le CEA mène des recherches expérimentales et théoriques sur le comportement des matériaux des gaines de combustible, à la fois dans des conditions normales de fonctionnement et dans des conditions hypothétiques d'accident.

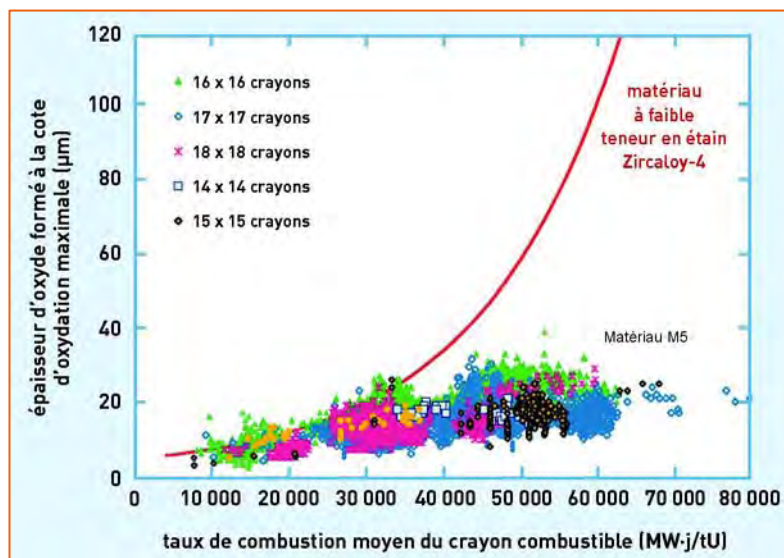
En trente ans, les industriels ont développé de nouveaux combustibles ; assurer la bonne tenue des gaines en présence de ces nouveaux combustibles, développer de nouveaux alliages permettant d'augmenter leurs performances de résistance aux contraintes, tels sont les enjeux des recherches menées au CEA sur les gaines de combustibles.

Du suivi du comportement des matériaux à l'innovation...

Le matériau de gainage des réacteurs à eau sous pression (REP) est un alliage de zirconium, choisi pour ses propriétés neutroniques, mécaniques et sa compatibilité avec l'oxyde d'uranium (combustible des REP) et l'eau (caloporteur des REP).

L'alliage couramment utilisé est le Zircaloy-4. Ce dernier a tendance à s'oxyder de manière importante, lors d'irradiations de plusieurs années. Une couche d'oxyde (ZrO_2) se forme alors sur la face externe de la gaine, réduisant ainsi l'épaisseur de métal sain et sa résistance mécanique.

Au cours des vingt dernières années, les développements industriels menés en particulier par Areva NP, en partenariat avec le CEA, ont permis d'améliorer les matériaux des gaines de combustible et d'augmenter leur résistance à la corrosion. Ainsi, le M5TM – alliage à base de zirconium, niobium et d'autres éléments additifs – développé par Areva NP, présente-t-il une résistance à la corrosion en service très nettement supérieure à celle du Zircaloy-4. Ce nouveau matériau est actuellement en train de remplacer progressivement le Zircaloy-4.



Évolution de l'épaisseur d'oxyde formé en service sur les matériaux de gainage du combustible des REP (au niveau le plus chaud) en fonction du taux de combustion. (D. KACZOROWSKI et al. « Corrosion behavior of alloy M5®: experience feedback and understanding of phenomenological aspects » WRFPM, Seoul, Korea, October 19-23, 2008).

Avant de pouvoir commercialiser ce nouveau matériau, plus de dix années d'études et de recherches ont été nécessaires pour l'élaborer, le caractériser, le tester et le modéliser. Environ 50 personnes par an, pendant 10 ans, ont travaillé au CEA sur ce nouveau matériau pour garantir son utilisation en toute sûreté. Sur ce matériau conçu et fabriqué par Areva, le CEA a contribué, dans un premier temps, à son optimisation vis-à-vis du comportement en corrosion et en déformation sous flux. Puis, le CEA a fourni sur le produit optimisé les lois de comportement du matériau en situations normale, incidentelle et accidentelle, ainsi que tous les éléments nécessaires à la qualification de son comportement, demandés par les autorités de sûreté des différents pays dans lesquels cet alliage est utilisé (Etats-Unis, Allemagne, Japon,..).

Du laboratoire à la production industrielle : un travail de longue haleine

Le développement et la qualification de nouveaux matériaux répondent à de fortes contraintes de sûreté et passent de ce fait par un important retour d'expérience en service. Ce dernier point nécessite en particulier des irradiations en réacteurs d'étude ainsi qu'en réacteurs de puissance industriels, puis des examens en laboratoires chauds⁸. Toutes ces étapes induisent des constantes de temps très élevées, typiquement de 10 à 20 ans, pour pouvoir passer de l'échelle du laboratoire à la production à un niveau industriel et à la qualification en service.

⁸ Laboratoires chauds : ce sont des laboratoires permettant la manipulation d'échantillons de matériaux irradiés. Ils comportent ce que l'on appelle des « cellules chaudes », enceintes conçues pour manipuler les matériaux irradiés en toute sûreté grâce à la protection qu'offrent leurs parois de plomb et leurs hublots de 70 à 80 cm d'épaisseur.

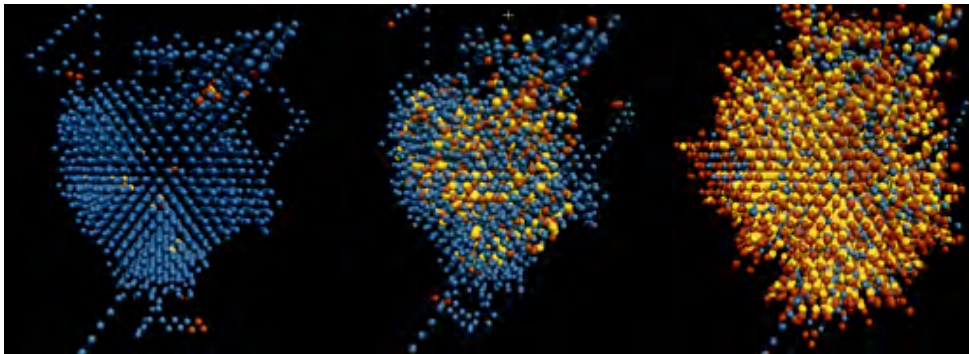
Les structures internes

Température : jusqu'à 380°C

Flux de neutrons : $70 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ($E > 1\text{MeV}$)

Niveau de dommages dus à l'irradiation : jusqu'à 80 dpa en fin de vie

Les structures internes font également l'objet d'une attention particulière, avec l'étude du durcissement des aciers sous irradiation, et de la corrosion sous contrainte induite par irradiation. Les programmes de R&D, menés au CEA sur le sujet, consistent à mener des expériences analytiques pour comprendre les synergies entre les effets d'irradiation (durcissement, gonflement, ségrégation), les contraintes mécaniques et la corrosion. Ce programme s'appuie, non seulement sur des expériences instrumentées en réacteur de recherche et des examens en laboratoire chaud, mais aussi sur des irradiations aux particules chargées⁹ simulant l'effet des neutrons et sur des expériences sur matériau simulant¹⁰.



Simulation de la cascade de déplacements des atomes 0,7/ 2,5/10,3 picosecondes après une collision avec un neutron lors de l'irradiation d'un matériau. Crédit : CEA

⁹ L'irradiation aux particules chargées consiste à soumettre un échantillon à un flux de particules chargées (ions) pour simuler l'endommagement du matériau produit en réacteur par des neutrons (particules non chargées).

¹⁰ Un matériau simulant est un matériau fabriqué pour reproduire le comportement d'un matériau irradié. Par exemple, on peut reproduire par des traitements mécaniques hors irradiation le durcissement d'un matériau exposé à un flux de neutrons. Il peut donc être étudié et manipulé plus facilement.

Des laboratoires chauds pour caractériser les matériaux irradiés : l'exemple du LECI

Tester, contrôler, expertiser les matériaux irradiés provenant des centrales nucléaires, telles sont les missions des laboratoires chauds. Ils comportent ce que l'on appelle des « cellules chaudes », enceintes conçues pour manipuler les matériaux irradiés en toute sûreté grâce à la protection qu'offrent leurs parois de plomb et leurs hublots de 70 à 80 cm d'épaisseur.

Au service des industriels français ou étrangers, le CEA a créé et développé sur son centre de Saclay un laboratoire d'expertise à vocation de recherche et développement : le LECI.

Au LECI, ce sont essentiellement les matériaux irradiés hors combustible qui sont analysés, avec un objectif précis : qualifier les matériaux de gaine avancés, vérifier que la prolongation de la durée de fonctionnement des cuves et des structures internes du réacteur est compatible avec les exigences de sûreté, limiter les temps d'arrêt de ce dernier, nécessaires à la maintenance notamment. Les matériaux candidats pour les réacteurs de génération IV y sont aussi évalués. Le LECI reçoit directement des échantillons de structures métalliques en provenance des réacteurs industriels ou de recherche. Les gaines des crayons sont séparées du combustible (dépastillage) dans un autre laboratoire chaud du CEA, ATALANTE, à Marcoule, avant d'être expédiées au LECI pour examen. Mesures de résistance, analyse de point de rupture, étude de corrosion de la gaine, chaque échantillon est analysé sous toutes les coutures par des machines opérées grâce à des bras télémanipulateurs. Les études portent parfois sur des échantillons de taille réduite qui imposent des tests miniaturisés (mini-éprouvettes de quelques millimètres de diamètre par exemple).



Panel d'échantillons usinés dans les cellules chaudes du LECI
Crédit : F. Rhodes/CEA



Crédit : F. Rhodes/CEA

Quels matériaux pour demain ?

Concevoir les matériaux de la quatrième génération de réacteurs nucléaires constitue un véritable défi technologique. Les nouvelles contraintes de ces systèmes nucléaires du futur (flux de neutrons rapides, températures de fonctionnement nettement plus élevées que dans les réacteurs à eau sous pression actuels) imposent de nouvelles exigences pour le cahier des charges de la conception de ces matériaux.

Un enjeu majeur : optimiser l'utilisation des ressources en uranium

La conception des réacteurs nucléaires du futur est fortement liée aux matériaux qui seront employés pour leur structure. Il en va non seulement de leurs performances, mais aussi, pour certaines filières très innovantes, de leur faisabilité même.

Exploiter l'ensemble du minerai d'uranium, réutiliser le combustible utilisé sur plusieurs cycles en assurant un fonctionnement qui réponde aux critères de sûreté les plus exigeants : tels sont les enjeux de la quatrième génération de réacteurs. Ces systèmes nucléaires du futur devront être durables, compétitifs, sûrs et fiables, résistants à la prolifération et aux agressions. Les matériaux utilisés devront donc à la fois atteindre ces différents objectifs et résister à de nouvelles contraintes techniques (cf. tableau comparatif des contraintes).

La France s'implique actuellement dans deux filières à neutrons rapides : les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) et les réacteurs à neutrons rapides refroidis au gaz (RNR-Gaz), en partenariat avec d'autres pays membres du Forum international Génération IV¹¹.

	Température de fonctionnement	Pression	Flux de neutrons	Caloporteur	Type de combustible
Réacteurs à eau sous pression	290°C-320°C	155 bars	Mixte (il existe à la fois des neutrons lents et rapides)	Eau	Oxyde
Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium	400°C-650°C	Quelques bars	rapide	Sodium	Oxyde
Réacteurs à neutrons rapides refroidis au gaz	500°C-850°C	70 bars	rapide	Hélium	Carbure

Tableau comparatif des contraintes

¹¹ Le Forum international Génération IV est une instance de coopération en matière de R&D destinée à établir la faisabilité et les performances des réacteurs du futur. Il regroupe 12 pays auquel se rajoute l'Union Européenne.

Des alliages métalliques optimisés pour les gaines de combustible des futurs réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium

Plusieurs réacteurs RNR sodium ont pu être exploités dans le monde. Aucun ne répondait à tous les critères de la quatrième génération. Mais cette expérience accumulée a permis d'identifier les points forts et les points faibles, et d'orienter la R&D nécessaire pour atteindre les critères de la quatrième génération.

En France, l'exploitation de Phénix¹² a permis d'acquérir des connaissances sur le comportement sous irradiation des matériaux envisagés dans les réacteurs du futur. Ce retour d'expérience a, entre autres, montré que les aciers austénitiques¹³, utilisés pour les gaines de combustible de Phénix peuvent gonfler, de façon non négligeable, lorsqu'ils sont soumis à un flux de neutrons rapides ; un problème qui peut, sur le long terme, provoquer une fragilisation de la gaine et des problèmes de refroidissement. C'est pour limiter ce processus de gonflement que les chercheurs du CEA, en collaboration avec des partenaires industriels (EDF, Areva et Mécachrome) et dans le cadre de projets soutenus par l'ANR et par des programmes européens, se sont intéressés depuis 2005 à des alliages prometteurs : les aciers ferritiques¹⁴ ODS, matériaux renforcés par dispersion de nano-oxydes.



Ces matériaux résistent au gonflement sous irradiation, et possèdent un excellent comportement jusqu'à des températures voisines ou supérieures à 800°C. Ils constituent actuellement l'essentiel des recherches pour le gainage du combustible des futurs réacteurs au sodium. Mais avant de pouvoir les introduire dans Astrid¹⁵, prototype du RNR sodium, de nombreuses études sont encore nécessaires pour qualifier les assemblages combustibles.

Gainage porté à haute température, environ 1 100 °C, et contenant la poudre ODS. Crédit : P.Stroppa/CEA.

>> Pour en savoir plus sur les alliages ODS pour le gainage des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium, lire l'article de Clefs « Les alliages ODS pour les structures sous irradiation », pages 31-34

¹² Phénix : réacteur expérimental de la filière des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium. Situé à Marcoule (Gard), ce réacteur a divergé pour la première fois en 1973 et a été arrêté le 1^{er} février 2010. Il a permis, entre autres, d'acquérir des connaissances sur le comportement sous irradiation des matériaux envisagés dans les réacteurs du futur.

¹³ Aciers austénitiques : aciers dont la structure cristalline est cubique à faces centrées.

¹⁴ Aciers ferritiques : aciers dont la structure cristalline est cubique centré.

¹⁵ Astrid est l'acronyme d'Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration. Ce démonstrateur industriel électrogène de 600 mégawatts électriques (MWe) pourrait précéder la tête de série d'un futur réacteur commercial.

Des synergies internationales

Afin de catalyser leurs efforts de R&D et de mutualiser leurs connaissances, les pays majeurs du nucléaire (Etats-Unis, Canada, Chine, Japon, Corée du Sud, Afrique du Sud, Russie, Argentine, Brésil, Royaume-Uni, Suisse, France) et l'Union Européenne se sont organisés au sein du **Forum Génération IV**. Six systèmes nucléaires (réacteur et cycle du combustible associé) prometteurs ont été sélectionnés et pour chacun de ces systèmes, des groupes de travail ont été mis en place pour d'une part, échanger les connaissances existantes et d'autre part, définir et se répartir le programme de R&D à entreprendre. Les travaux français de recherche autour des matériaux pour les systèmes nucléaires du futur sont en partie financés par des programmes européens et par des projets de l'agence nationale de la recherche.

Quels matériaux pour les gaines de combustible des futurs réacteurs à neutrons rapides refroidis au gaz ?

Aucun réacteur à neutrons rapides refroidi au gaz n'ayant été construit à ce jour, les chercheurs ne disposent d'aucun retour d'expérience et se trouvent confrontés à un cahier des charges complètement en rupture avec ceux des autres filières nucléaires (cf. tableau comparatif des contraintes). Aussi les gaines de combustible de ces réacteurs devront-elles fonctionner à 850°C, sous flux neutronique intense, pendant plusieurs années, avec de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Elles devront pouvoir rester étanches jusqu'à 1 600°C sous surpression interne ou externe de 70 bars et maintenir la géométrie de l'élément combustible jusqu'à 2 000°C pour assurer son refroidissement en cas d'accidents graves.

De nombreux candidats potentiels tels que les métaux ou alliages réfractaires¹⁶ ainsi que les céramiques monolithiques¹⁷ ont été éliminés. Seuls subsistent les composites SiC/SiC constitués de fibres de carbure de silicium haute performance et d'une matrice de même nature. Cependant, les matériaux industriels existants ont plutôt été développés pour l'aéronautique et nécessitent de nombreuses optimisations pour l'application visée. Il convient d'adapter les architectures de renfort à la géométrie de l'élément combustible de type aiguille. Il est indispensable de maîtriser les précisions géométriques et les états de surface, d'étudier leur comportement sous irradiation et d'assurer l'étanchéité vis-à-vis des produits de fission.

¹⁶ Matériaux réfractaires : matériaux dont la température de fusion est élevée.

¹⁷ Céramiques monolithiques : Un matériau céramique est solide à température ambiante et n'est ni métallique, ni organique. Les céramiques monolithiques sont des céramiques sans renforcement, par opposition aux composites.

Depuis trois ans, des études sont menées conjointement entre des laboratoires du CEA et le Laboratoire des composites thermostrostructuraux¹⁸ pour progresser dans ces domaines.

>> *Pour en savoir plus sur les céramiques SiC/SiC pour les gaines de combustible des réacteurs à neutrons rapides refroidis au gaz, lire l'article de Clefs « Des composites SiC/SiC pour les gaines de combustible des RNR-G », pages 26-30*

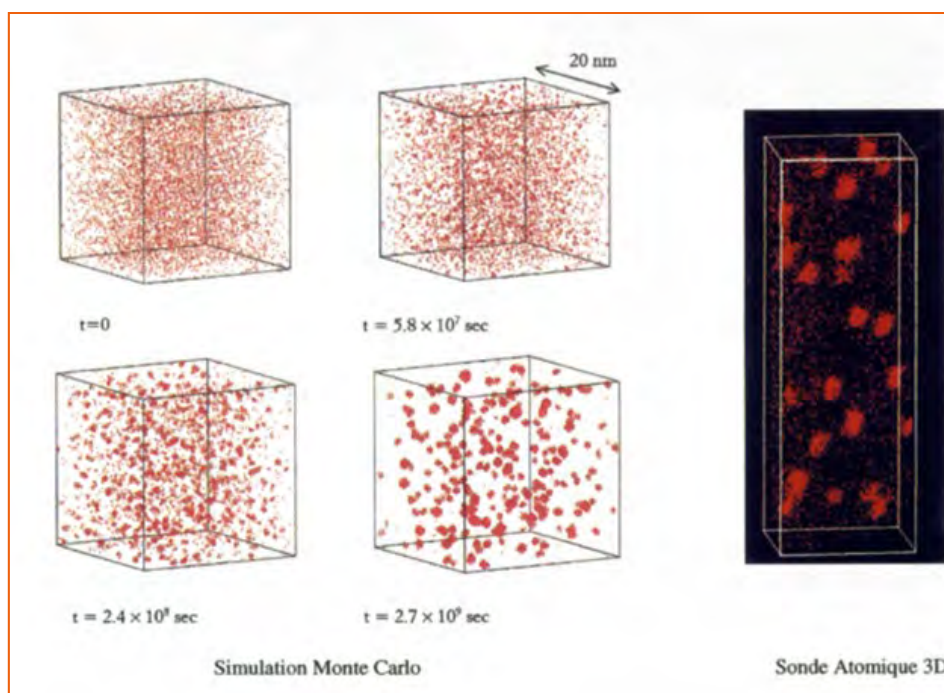
Les outils pour suivre et anticiper le comportement des matériaux

Quel sera le comportement des matériaux exposés dans les réacteurs nucléaires à l'échéance de cinquante ans ? Quels matériaux pourront supporter l'irradiation à très haute température dans les réacteurs du futur ? Pour répondre à ces questions, les chercheurs sont confrontés à un problème de temps : aucun réacteur à eau sous pression n'a encore fonctionné aussi longtemps. Le retour d'expérience est d'environ vingt-cinq ans, soit l'âge moyen du parc nucléaire français. Par ailleurs, les prototypes des réacteurs de quatrième génération ne verront pas le jour avant 2020. Pourtant, pour qualifier les matériaux des centrales du futur, et garantir l'exploitation des matériaux des réacteurs actuels durant 40, 50 voire 60 ans, les scientifiques doivent pouvoir déterminer l'évolution de processus mécaniques, physiques et chimiques sur des durées qui dépassent de beaucoup celles sur lesquelles on peut accumuler des informations expérimentales.

Modélisation numérique et expérimentations : un enrichissement mutuel

Pour parvenir à court terme à prédire le comportement à long terme des matériaux, il est indispensable de coupler l'expérimentation à la modélisation numérique. Cette dernière permet d'une part de mieux comprendre les phénomènes de vieillissement, et d'autre part d'évaluer la tenue des matériaux dans des conditions hypothétiques d'accidents. Grâce à cet outil prédictif, il est possible de faire un grand nombre d'expériences par le calcul, ce qui permet, par ailleurs, de mieux cibler et affiner les expériences menées en réel, ces dernières restant longues et coûteuses.

¹⁸ Unité mixte de recherche CEA - Université Bordeaux 1 – CNRS - SNECMA



La modélisation numérique, développée par le CEA, a permis, entre autres, de comprendre comment, en quatre-vingts ans, le cuivre présent, par exemple, dans les aciers de cuves précipite dans le fer et le fragilise. La sonde atomique 3D du laboratoire GPM (Groupe de physique des matériaux), confirme les résultats issus de la modélisation. © CEA/SRMP (F. Soisson) et GPM Rouen

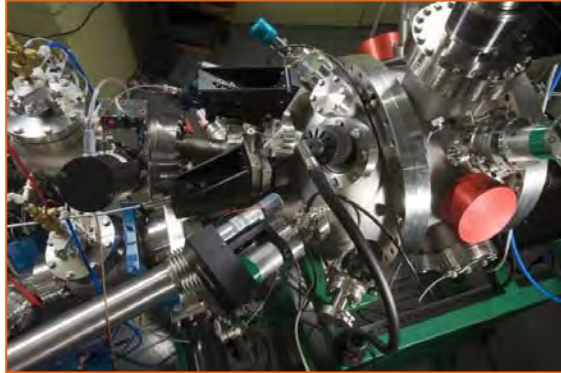
Pour simuler expérimentalement le comportement des matériaux, les chercheurs ont recours à des **réacteurs de recherche**, qui permettent, en quelques années seulement, de soumettre les matériaux à une irradiation représentative de celle qu'ils recevront pendant plusieurs dizaines d'années, et donc d'accélérer leur vieillissement. Actuellement, les expériences sont principalement effectuées au sein d'Osiris, seul réacteur de recherche utilisé en France dans l'étude des matériaux et au sein de réacteurs de recherche étrangers dans le cadre de collaborations internationales. Le réacteur RJH, qui est actuellement en cours de construction à Cadarache, viendra remplacer Osiris à l'horizon 2015.



A l'aplomb du cœur d'Osiris, protégé par dix mètres d'eau, les opérateurs peuvent intervenir sur les expériences à l'aide de longues perches. Crédit : L.Godart/CEA.

Les matériaux sont également soumis à une batterie de tests avant et après irradiation afin de caractériser les effets des neutrons sur leur vieillissement. Les tests effectués sur des matériaux irradiés se font au sein de laboratoires chauds, spécialement équipés pour la télémanipulation d'éléments radioactifs.

Etude du comportement sous irradiation par particules chargées des matériaux nucléaires : apport de la plateforme Jannus



La plateforme Jannus (Jumelage d'accélérateurs pour les nanosciences, le nucléaire et la simulation) est un projet commun du CEA, du CNRS et de l'université Paris-Sud XI.

Chambre d'expériences triple-faisceau de la plateforme Jannus à Saclay. Crédit : P.Stroppa/CEA

Constituée de deux ensembles expérimentaux, dont l'un se situe à Saclay et l'autre à Orsay, elle met à la disposition de la communauté internationale un dispositif d'irradiation triple faisceau et un dispositif d'irradiation double faisceau équipé d'un microscope électronique en ligne pour l'étude et l'enseignement des effets d'irradiation, appliqués tant au vieillissement des matériaux du nucléaire qu'à la modification volontaire et contrôlée des matériaux industriels. Reconnue par Euratom¹⁹ comme un outil d'intérêt majeur pour le développement des matériaux des réacteurs du futur, cette installation, **unique en Europe**, permet de simuler expérimentalement avec des particules chargées le comportement à long terme des matériaux soumis à des flux de neutrons. La plateforme Jannus permet en outre d'accélérer d'un facteur 100 par rapport aux réacteurs de recherche le dommage d'irradiation des matériaux ; ce qui limite les durées d'expériences à quelques jours (contre quelques années pour les réacteurs de recherche).

La première expérience en configuration triple faisceau a eu lieu le 11 mars 2010. Des échantillons d'aciers ODS, développés pour les réacteurs du futur, ont ainsi été caractérisés.

>> *Pour en savoir plus sur le fonctionnement de la plateforme Jannus, lire l'article de Clefs « Etude du comportement sous irradiation des matériaux nucléaires : apport de la plateforme Jannus », page 35-37*

¹⁹ Euratom (ou CEEA, Communauté européenne de l'énergie atomique) est un organisme de recherche public européen chargé de coordonner les programmes de recherche sur l'énergie nucléaire.

Les matériaux dédiés aux nouvelles technologies pour l'énergie (NTE)

Les enjeux de la science des matériaux pour les NTE

En soutien des politiques visant à renforcer l'indépendance énergétique et à accroître la part des énergies décarbonées dans le bilan énergétique français, le CEA développe depuis une dizaine d'années un programme de recherche en faveur des NTE. Celui-ci concerne en priorité les deux grands secteurs consommateurs d'énergies fossiles en France que sont les transports et le bâtiment²⁰.

Dans le domaine des transports, le CEA travaille sur le développement de solutions d'alimentation d'un moteur électrique. Deux voies sont à l'étude :

- l'alimentation par batteries d'accumulateurs,
- l'alimentation par un système hybride constitué de batteries et d'une pile à combustible.

Dans le domaine du bâtiment, le CEA mène des recherches sur l'énergie solaire, l'objectif étant, entre autres, de développer des cellules photovoltaïques à rendement élevé et faibles coûts (typiquement 1 euro par watt à l'échelle du module photovoltaïque).

Les objectifs fixés par le gouvernement pour 2020 constituent de véritables défis technologiques.

Pour le bâtiment, il s'agit de :

- réduire de 20 % la consommation énergétique des bâtiments,
- réduire de 12 % les émissions de gaz à effet de serre pour l'habitat dans les 5 années à venir, avec l'objectif d'une réduction supérieure à 1/3 pour 2020.

Pour les transports, il s'agit de :

²⁰ Les transports dépendent à 95 % du pétrole. Le bâtiment dépend à plus de 50 % des combustibles fossiles. Les deux secteurs sont à l'origine de plus de 50 % des émissions de CO₂ en France.

- réduire de 20 % les émissions de gaz à effet de serre d'ici à 2020.

Pour atteindre ces objectifs et améliorer les performances des nouvelles technologies pour l'énergie, le développement de nouveaux matériaux est nécessaire. Véritables enjeux économiques et stratégiques, les nouveaux matériaux sont développés sous des contraintes de maîtrise de coûts compatibles avec les marchés visés, et selon une logique de respect de l'environnement :

- utilisation de matières disponibles, facilement accessibles sur Terre et non toxiques,
- développement de technologies économes en matériaux et recyclables.

Les besoins matériaux dans le domaine du transport

Le développement de véhicules « propres » fait partie des priorités des politiques publiques et s'inscrit dans les objectifs de réduction des gaz à effet de serre de la France. Pour répondre à la demande du marché sur l'électrification des véhicules, le CEA développe plusieurs solutions technologiques en parallèle qui se distinguent par leur mode d'alimentation du moteur électrique :

- un système d'alimentation par des batteries d'accumulateurs rechargeables
- un système d'alimentation hybride couplant une batterie d'accumulateurs à une pile à combustible à hydrogène, cette dernière permettant d'augmenter significativement l'autonomie du véhicule.

Le CEA travaille sur ces deux modes d'électrification du véhicule. Les travaux de recherche en cours, menés en étroite collaboration avec les industriels de la filière automobile, doivent respecter un cahier des charges très contraignant notamment en matière de performance :

- durée de vie de plusieurs milliers d'heures de fonctionnement (plus de 2000 cycles charge / décharge),
- autonomie de 300 km pour le véhicule tout électrique sans hydrogène pour une masse totale de batteries de 100 kg,
- autonomie de 500 km pour le véhicule hybride (batterie d'accumulateurs./ pile à combustible)

Système d'alimentation par batteries d'accumulateurs rechargeables

Le choix des accumulateurs s'est porté sur la technologie du lithium-ion déjà utilisée dans les systèmes portables tels que les téléphones ou les ordinateurs. Mais l'application n'étant pas la même, des adaptations aux exigences spécifiques du véhicule électrique sont nécessaires ; en particulier, les chercheurs du CEA-Liten travaillent sur le développement des **performances** des batteries lithium-ion.



Accumulateurs 10Ah à base de Phosphate pour véhicule électrique (sécurité – 140Wh/kg)
Crédit : PF.Grosjean/CEA

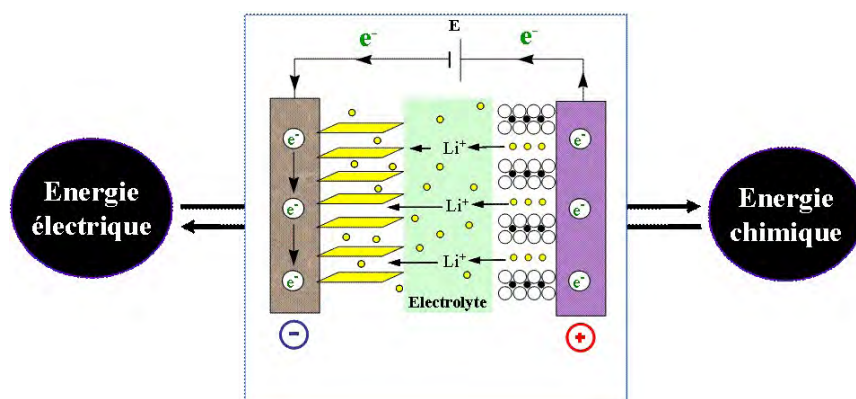


Poudre de matériaux actifs d'électrode pour accumulateurs Lithium-ion
Crédit : Artechnique/CEA



Les batteries Lithium-ion sont fabriquées dans une salle « anhydre ». L'air ambiant, strictement contrôlé, ne contient aucune humidité.
Crédit : PF.Grosjean/CEA

Petit éclairage sur le principe de fonctionnement d'une batterie Lithium-ion



Fonctionnement d'une batterie Lithium-ion pendant sa période de charge
Crédit : S. Patoux/CEA

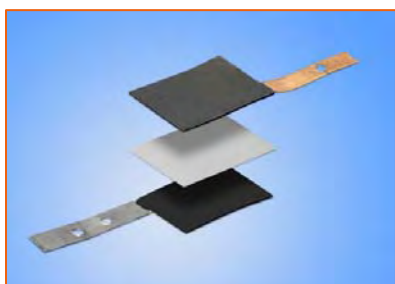
Une batterie d'accumulateurs plus communément appelée batterie, est un ensemble d'accumulateurs électriques reliés entre eux de façon à créer un générateur de courant continu. Contrairement aux piles, les accumulateurs sont rechargeables car leur fonctionnement repose sur un système électrochimique réversible.

Un accumulateur est constitué de deux électrodes positive et négative, isolées électroniquement par un séparateur poreux, et baignant dans un électrolyte²¹ contenant des ions lithium. Chacune de ces électrodes collectrices de courant est recouverte de matériaux actifs. En fonctionnement, le matériau déposé sur l'électrode négative relâche des ions (Li^+ dans le cas des batteries au lithium) qui migrent dans l'électrolyte et s'insèrent dans le matériau actif de l'électrode positive. Pour chaque ion libéré, un électron s'échappe dans le circuit extérieur : c'est ainsi que naît le courant, faisant fonctionner le moteur du véhicule. La batterie se décharge et ses électrodes changent d'aspect, jusqu'à ne plus pouvoir fournir de courant. Il faut alors la recharger à des bornes électriques de façon à pouvoir inverser la réaction électrochimique.

²¹ Electrolyte : composés dissociés dans un solvant (organique, eau), permettant le passage du courant électrique par déplacement d'ions.

Deux axes de recherche sont privilégiés :

- augmenter la densité d'énergie²² des batteries en jouant sur la nature chimique des matériaux d'électrodes. Par exemple, la substitution du graphite de l'anode par du silicium ou de l'étain nanostructuré devrait permettre de doubler la densité d'énergie actuelle et d'atteindre ainsi les 300 Wh/kg sans conséquence sur le coût. La nanostructuration de l'électrode est indispensable pour le silicium, qui subit des variations de volume de près de 300 % par insertion-extraction du lithium, d'où une perte des contacts électriques et une décrépitation de l'électrode, phénomènes qui peuvent être fortement atténués par une structuration à l'échelle du nanomètre. Le développement de ces nouveaux matériaux pour l'électrode négative permettra ainsi de gagner en autonomie.
- augmenter la puissance des batteries en optimisant leur structure. Par exemple, l'ajout de nanomatériaux conducteurs permettra d'augmenter la conductivité électronique des électrodes. Le recours à une structuration à l'échelle nanométrique se révèle indispensable pour raccourcir les distances de transport des différentes espèces (ions, électrons), permettant ainsi l'application de régimes charge/décharge plus rapides.



Ensemble simple d'électrodes positive, de membrane et d'électrode négative avant intégration dans un boîtier. Un empilement de plusieurs ensembles simples s'effectue généralement pour augmenter l'autonomie du système.

Crédit : Artechnique/CEA



Test de cyclage d'accumulateur au lithium
Crédit : CEA-TOTEM DE PIERRE

²² La densité d'énergie correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse ou de volume d'accumulateur. Elle s'exprime en wattheure par kilogramme (Wh/kg) ou en wattheure par litre (Wh/L).

Développement de nouveaux matériaux d'électrodes : Un exemple de projet batterie d'accumulateurs à haute puissance offrant la meilleure sécurité possible

Pour répondre aux nouveaux marchés de l'automobile et des équipements stationnaires (solaire photovoltaïque,...), la technologie Li-ion conventionnelle, reposant sur l'oxyde de cobalt et le graphite, doit être adaptée. En effet, les contraintes de coût et de volume de production, de performances en puissance et de sûreté imposent l'abandon, entre autres, du composé actif d'électrode positive (oxyde de cobalt lithié) utilisé jusqu'à présent.

Dans cette optique, le phosphate de fer lithié (LiFePO_4) s'impose actuellement comme une alternative en tant que matériau d'électrode positive des batteries Lithium-ion. Il présente un coût intrinsèque très faible, une durée de vie en cyclage très importante et une composante sécurité nettement supérieure à celle des autres matériaux d'électrodes positives potentiels. En particulier, il est stable thermiquement, c'est-à-dire qu'il ne présente aucun risque de modification de structure jusqu'à 200°C, alors que la batterie n'est soumise qu'à une cinquantaine de degrés. Il est déjà commercialisé depuis plusieurs années pour certains outillages portatifs mais ces performances électrochimiques restent inférieures aux besoins du véhicule électrique.

Le CEA-Liten²³ a donc développé, ces dernières années, de nombreuses méthodes de synthèse, ayant entraîné le dépôt de plusieurs brevets portant, entre autres, sur la synthèse par voie hydrothermale, la synthèse *via* l'utilisation d'un inhibiteur de croissance, le « dopage » au bore et la synthèse par la voie « citrate » (utilisation d'acide citrique combiné à de l'acide nitrique et autres nitrates). Le matériau le plus abouti a fait l'objet d'un transfert de technologie auprès de la société Prayon, leader mondial dans la chimie des phosphates. En deux ans, Prayon a réussi le passage à l'échelle industrielle et propose un nouveau produit commercial référencé Pray-Lion (voir le site www.prayon.com).

Parallèlement, le CEA-Liten a investi dans la création d'une plateforme de prototypage de niveau européen baptisé STEEVE (Stockage d'énergie électrochimique pour véhicules électriques). Elle est constituée de 400 m² de salle anhydre, l'eau étant l'ennemi des process de synthèse des matériaux à haute performance électrochimique. Cette plateforme regroupe plusieurs partenaires (CEA, CNRS, EDF, Ineris) et offre toutes les technologies nécessaires depuis la synthèse des matériaux jusqu'à la mise en pack des cellules d'accumulateur. Cette plateforme est également accessible à la jeune start-up Prollion, créée en 2009 par le CEA-Liten et le groupe Alcen afin de commercialiser des batteries « à façon » pour les marchés de niche tels que les véhicules légers (scooter, vélo...), la défense, et le spatial. Prollion travaille en priorité sur l'introduction de la technologie phosphate de fer lithié commercialisée par Prayon.

²³ Liten : Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux.

Au-delà des développements actuels, les chercheurs du CEA-Liten envisagent déjà la mise au point de solutions alternatives à la technologie du Lithium-ion. En effet, bien qu'étant actuellement la meilleure solution disponible pour stocker de l'énergie, les batteries Lithium-ion ne permettront pas de dépasser la limite des 300 km d'autonomie. Certes de faibles gains sont encore certainement possibles mais pour obtenir une amélioration sensible de l'autonomie d'un véhicule électrique, par exemple, il est nécessaire d'introduire une rupture technologique. C'est dans cette optique que le CEA-Liten travaille déjà sur des systèmes tels que le Lithium air et le Lithium-soufre²⁴. La batterie Lithium-air, qui utilise l'oxygène de l'air pour fonctionner, a une densité d'énergie potentielle de 2 000 Wh/kg soit 10 fois plus que les batteries Lithium-ion. Mais avant de pouvoir être déployées sur le marché automobile, ces technologies devront faire l'objet de nombreuses recherches. En particulier, les chercheurs devront concevoir des matériaux d'électrodes adaptés à la sécurité et à un prix raisonnable. Ils estiment que leur développement nécessitera encore une dizaine d'années.

Système d'alimentation hybride batteries / Pile à combustible

En parallèle aux recherches sur le véhicule 100 % électrique, le CEA-Liten a choisi de développer une solution hybride couplant les batteries à une pile à combustible (PAC). Ce concept a été développé en partenariat avec PSA dans le cadre d'un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) ; le système hybride a été testé dans un cabriolet 307 Peugeot. Les performances sont prometteuses : vitesse de 155 km/h et autonomie de 500 km dont un peu moins de 100 km couvert par la batterie et 400 km grâce aux 4 kg d'hydrogène de la PAC.



Crédit : P.Avavian/CEA

Si des systèmes de PAC sont déjà opérationnels aujourd'hui, il faut néanmoins continuer les efforts de recherche pour diminuer leur coût et augmenter leur durée de vie. Ces deux objectifs seront atteints grâce au développement de nouveaux matériaux. En effet, la technologie disponible aujourd'hui d'une pile à combustible pour l'application transport est la technologie dite PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) fonctionnant à 80°C. A cette température, les

²⁴ Les technologies Lithium-air et Lithium-soufre sont des systèmes électrochimiques pour lesquels l'électrode négative est en lithium métal et l'électrode positive respectivement en oxygène et en soufre.

réactions électrochimiques nécessitent l'utilisation comme catalyseur du platine, matériau noble, malheureusement rare et cher. Il est donc indispensable de développer des catalyseurs alternatifs au platine. Les chercheurs du CEA-Liten ont développé des procédés permettant de synthétiser des particules de platine de quelques nanomètres de diamètre afin que chaque atome de matière participe à la réaction électrochimique. Ils travaillent aussi sur le développement de catalyseurs bimétalliques (Pt-Co ou Pt-Pd par exemple), toujours en vue de réduire la quantité de platine à performance identique. Des travaux de recherche plus fondamentaux sont réalisés avec le soutien de laboratoires académiques sur des catalyseurs sans métaux nobles à base par exemple de nickel, ou d'hydrogénase²⁵.

S'affranchir du platine dans la production et l'utilisation de l'hydrogène

Les équipes du CEA ont obtenu, en 2010, des résultats significatifs dans la mise au point de molécules catalytiques à base de métaux sans platine. Leur objectif est de développer un matériau capable de catalyser sans platine aussi bien la production d'hydrogène que son utilisation dans les piles à combustible. Le remplacement du platine, métal rare et précieux, dans ces procédés offrirait la perspective d'une économie de l'hydrogène plus compétitive. Fin 2009, des chercheurs du Laboratoire chimie et biologie des métaux (CEA / CNRS / Université Joseph Fourier), de l'Iramis (Institut Rayonnement Matière de Saclay) et du CEA-Liten ont synthétisé expérimentalement un nouveau composé à base de nickel en combinant nanosciences et chimie bio-inspirée. Le matériau obtenu présente une activité catalytique prometteuse. Il se révèle stable et capable de fonctionner en milieu très acide, ce qui lui permet d'être compatible avec les membranes échangeuses de protons, utilisées de manière quasi-universelle dans les piles à combustible fonctionnant à basse température. (Résultats publiés dans *Science*)

²⁵ Les hydrogénases sont des enzymes qui catalysent de façon réversible la conversion des ions H⁺ (protons) en dihydrogène

Les besoins matériaux dans le domaine de l'énergie solaire

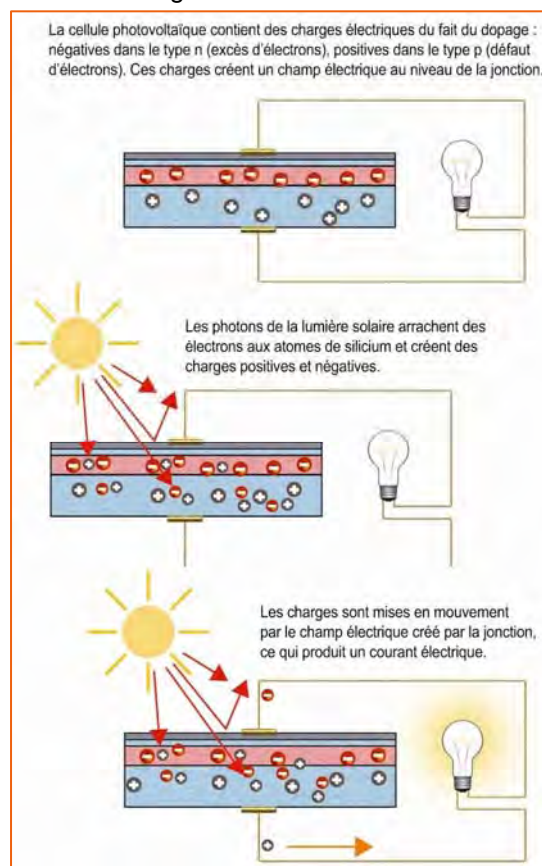
Inépuisable, faiblement émettrice de gaz à effet de serre, l'énergie solaire a le vent en poupe. On assiste actuellement à un véritable développement du marché du photovoltaïque, rendu possible grâce à des tarifs de rachat avantageux. Mais pour que le photovoltaïque s'impose comme une source essentielle du bouquet énergétique, le prix du watt photovoltaïque doit encore être divisé par deux à trois ; l'objectif ultime étant d'atteindre un coût inférieur à 1 euro par Watt à l'échelle du module photovoltaïque, et de 2 euros par Watt installé (prix d'investissement du système photovoltaïque). La diminution de ce coût sera possible grâce à deux facteurs essentiels :

- des gains de productivité liés à l'augmentation du marché et des capacités de production
- une **forte innovation dans les matériaux** et dans les **procédés**.

Le CEA-Liten s'est fortement investi dans cette démarche d'innovation en se concentrant sur deux axes principaux :

- l'obtention de silicium métallurgique de qualité solaire,
- le développement de cellules solaires de nouvelles générations à fort rendement de conversion²⁶.

Principe de fonctionnement
d'une cellule photovoltaïque
Crédit : Yuvanoë / CEA



²⁶ Le rendement de conversion : capacité à transformer la lumière reçue en électricité

Vers un silicium métallurgique de qualité solaire

Pour répondre à l'attente très forte qu'elle suscite, la filière photovoltaïque doit impérativement parvenir à baisser ses coûts de production. Ceux-ci sont étroitement corrélés au prix du silicium employé (Si), matériau par excellence du solaire photovoltaïque²⁷, mais aussi de l'industrie électronique. Or, face à une demande mondiale qui ne cesse de croître dans ces deux secteurs, la production de silicium a du mal à suivre en raison de la mise en place insuffisante de capacités de production. Les procédés de purification classiquement employés posent en outre des difficultés tant en termes de coût que d'énergie consommée. En effet, aujourd'hui, le silicium utilisé dans les cellules photovoltaïques est essentiellement issu de la technique de purification développée et mise en œuvre au départ pour l'industrie électronique. Ce silicium de qualité électronique est extrêmement pur et permet d'obtenir de très bons rendements : sur une cellule solaire monocristalline (le nec plus ultra en termes de rendement), ils peuvent ainsi monter jusqu'à 20 %, et jusqu'à 17 % sur un tirage polycristallin, un peu moins onéreux. Mais la contrepartie n'est pas négligeable. Outre son coût élevé, la purification du silicium de qualité électronique s'effectue au moyen de procédés chimiques relativement consommateurs en énergie et émetteurs de gaz à effet de serre, ce qui est préjudiciable au bilan carbone de la filière.

Le photovoltaïque nécessite certes un silicium très pur (les impuretés comme certains éléments et certains défauts cristallins sont en effet néfastes au transport des charges vers les collecteurs de courant) mais d'un niveau de pureté inférieur aux besoins de la microélectronique. Il est donc très intéressant de développer une technologie de purification du silicium propre à la filière photovoltaïque qui mette en œuvre des procédés plus respectueux de l'environnement.

Le procédé de purification PHOTOSIL, développé au CEA-Liten en partenariat avec le laboratoire académique SIMAP de Grenoble-INP, qui repose sur l'utilisation d'une torche à plasma, répond aux besoins de purification du silicium photovoltaïque. Le développement de cette technologie ne permettra pas d'augmenter significativement les rendements de conversion mais plus particulièrement de baisser les coûts tout en maîtrisant le bilan énergétique global des panneaux solaires. Les améliorations des cellules solaires en silicium cristallin obtenues ces dernières années au CEA ont déjà donné lieu à plusieurs transferts technologiques vers la société Photowatt.

Développement de cellules solaires de nouvelles générations à fort rendement de conversion

En parallèle, les chercheurs du CEA-Liten travaillent sur une variante de la technologie silicium cristallin appelée hétérojonction qui permet d'atteindre des rendements supérieurs à 20 %. Il s'agit plus particulièrement de déposer une couche d'épaisseur nanométrique de silicium amorphe sur une tranche mince de silicium cristallin. Bien que chimiquement identiques, ces deux formes de

²⁷ La filière silicium couvre actuellement 90% du marché du solaire photovoltaïque

silicium ont un comportement électronique très différent. Leur association crée une différence de potentiel élevée qui favorise la circulation du courant électrique. Cette technique donne potentiellement des rendements de cellule très élevés, démontrés supérieurs à 22,5 % en laboratoire. Cette technologie est déjà commercialisée par SANYO (record de 20% sur une cellule de taille industrielle). Les travaux du CEA-Liten ont permis d'atteindre un rendement de 20 % sur une cellule de taille pré-industrielle (100 cm²) et visent pour objectifs de développer une cellule de 100 cm² avec un rendement de 23 % à échéance de 3 ans, et de 25 % à échéance de 7 ans. Le CEA concentre ses recherches sur les cellules de grande surface afin d'accélérer les procédures de transfert technologique vers des industriels.



Chargement des wafers (tranches de silicium) dans l'équipement destiné au dépôt de cellules photovoltaïques à haut rendement basées sur le concept de l'hétérojonction sur le site de l'INES.
Crédit : P.Dumas/CEA

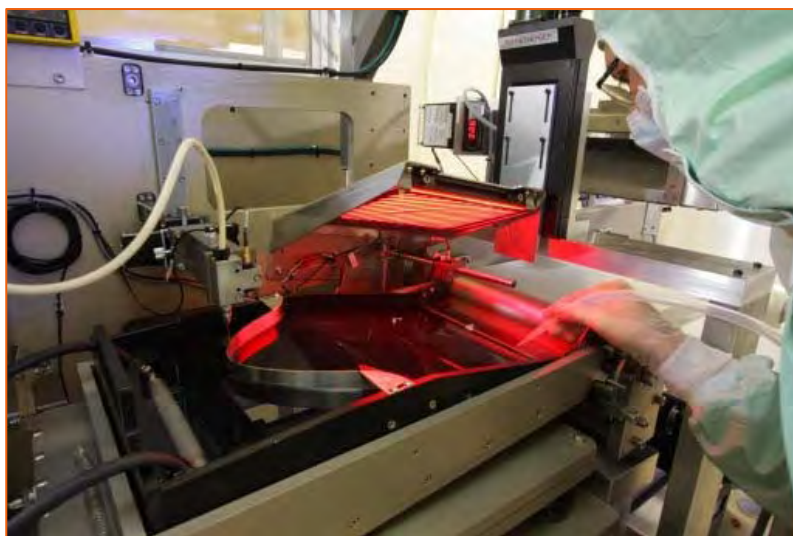
Le CEA-Liten travaille également sur les cellules photovoltaïques en couches minces dites de 2^{ème} génération. Des couches de matériau actif sont déposées de part et d'autre sur des substrats bon marché comme le verre à vitre ou des feuilles d'acier (voire d'autres substrats plus innovants comme les polymères, le papier, les tissus...). Ces cellules présentent des rendements de conversion moyens (meilleurs rendements obtenus à l'échelle industrielle autour de 11 %) mais à des coûts plus bas que ceux obtenus avec le silicium cristallin. Le coût modéré s'explique par la mise en œuvre de technologies grandes surfaces, et par une quantité de matière réduite par rapport à la 1^{ère} génération (diminution d'un facteur 100 par rapport aux cellules standards avec des couches de quelques microns d'épaisseur). Il faut toutefois veiller à ne pas trop réduire la quantité d'énergie électrique produite, car une faible épaisseur signifie aussi une faible absorption de la lumière solaire.



Expérience sur des cellules photovoltaïques en couches minces.
Crédit : PF.Grosjean/CEA

Deux technologies couches minces sont matures et déjà disponibles industriellement : les cellules à base de tellure de cadmium CdTe et la technologie CIGS mettant en œuvre un alliage quaternaire à base de cuivre, indium, gallium et sélénium. Ces deux technologies présentent des inconvénients majeurs : le CdTe fait appel au cadmium, élément réputé toxique, et le CIGS nécessite des faibles quantités d'indium et de gallium qui font partie des éléments peu abondants sur Terre. Le CEA-Liten a décidé de travailler sur une variante du CIGS, appelée CZTS basée sur un autre alliage à base de cuivre-zinc-étain-soufre et sélénium qui semble très prometteur (rendement espéré supérieur à 13%) et n'utilise que des matériaux abondants sur Terre.

A plus longue échéance, le CEA-Liten s'est également engagé dans le développement de cellules de 3^{ème} génération dont on espère des rendements supérieurs à 30 %. L'atteinte de ces rendements se fera par une structuration à l'échelle nanométrique des matériaux actifs de la cellule pour absorber une plus large part du spectre solaire. La nanostructuration envisagée se présente notamment sous forme de particules ou de fils nanométriques de silicium dont la forme et la dimension permettent de piéger la lumière dans la cellule d'une part, et d'augmenter le rendement quantique²⁸ de l'absorption d'autre part. De tels matériaux sont produits aujourd'hui en laboratoire par des techniques de dépôt de couche mince, dans les conditions de sécurité liées à l'étude des nanomatériaux.



Machine de dépôt ordonné de micro ou nanoparticules.
Crédit : P.Avavian/CEA

²⁸ Rendement quantique : ratio des électrons émis sur la quantité de photons absorbés

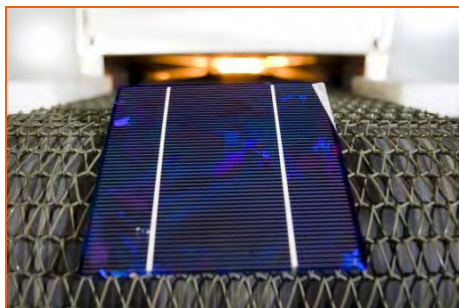
Le projet Solar Nano Crystal

Le projet Solar Nano Crystal financé par l'OSEO a obtenu l'accord de Bruxelles depuis début 2009. Il vise à dynamiser la filière française de cellules photovoltaïques à base de silicium en développant des technologies de pointe. Il a pour objectif d'abaisser significativement le prix de revient de l'énergie photovoltaïque, grâce d'une part à des innovations de rupture et d'autre part, à leur validation sur une unité pilote de démonstration. Le projet prend appui sur le pôle de compétitivité Tenerrdis. Il est mené par l'entreprise PV alliance (Photowatt International, EDF Energies Nouvelles, CEA-Valorisation), en collaboration avec de nombreux acteurs économiques, scientifiques et technologiques de ce secteur d'activité : Emix, Photosil, Apollon Solar, ainsi que l'Institut National de l'Energie Solaire (INES) qui fédère des équipes de chercheurs du CEA-Liten, du CNRS, de l'université de Savoie et du CSTB. Le champ du projet Solar Nano Crystal s'étend de la fabrication du silicium charge, jusqu'à l'élaboration de modules.

Concernant les innovations sur les matériaux, le projet favorise principalement la recherche sur deux axes :

>> développer un silicium de qualité solaire,

>> concevoir des cellules photovoltaïques de haut rendement : cellule solaire hétérojonction à rendement supérieur à 20 % et cellule solaire nano-hétérojonction à rendement supérieur à 25 %.



Crédit : P.Dumas/CEA

Une recherche sur les matériaux irriguée par la recherche fondamentale

Connaître et maîtriser la matière pour identifier de nouvelles pistes technologiques

Le pôle recherche fondamentale du CEA soutient les développements technologiques en cours et développe les avancées scientifiques qui seront sources des ruptures technologiques de demain. Ses équipes tirent parti des progrès récents dans la maîtrise des nouveaux matériaux, de la matière à l'échelle nanométrique et de ses propriétés quantiques, des systèmes bio-inspirés, des systèmes complexes, du monde subatomique, des échelles extrêmes ainsi qu'en théorie et simulation ou dans la caractérisation et le développement de nouveaux instruments. Ces progrès ouvrent ainsi de nouvelles pistes dans la recherche et l'innovation pour l'énergie.

Concevoir, modéliser, tester des matériaux et des procédés nouveaux

Plusieurs thèmes scientifiques et questions associées ne relevant pas d'approches de recherche classées par filières mais présentant un caractère générique ou transversal sont explorés. Cette recherche fondamentale vise souvent à développer des matériaux innovants pour l'énergie comme l'illustrent les thèmes cités ci-dessous.

Sciences des matériaux pour l'énergie

L'objectif principal est de comprendre les phénomènes qui entrent en jeu dans les différentes technologies pour l'énergie afin de synthétiser des nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées. Il s'agit surtout de développer :

- des méthodes de caractérisation à l'échelle nanométrique,
- la synthèse des matériaux,
- la nanostructuration des matériaux,
- la modélisation et la simulation du comportement des matériaux.

Par exemple, les chercheurs du CEA développent une compréhension fine des effets de la nanostructuration de surface en vue de développer des solutions nouvelles pour des cellules photovoltaïques et des batteries électriques plus performantes.

Nanoscience

De nombreux phénomènes de conversion d'énergie trouvent leurs origines à l'échelle nanométrique. Au-delà des problématiques mentionnées dans la section Sciences des matériaux ci-dessus, les motivations de la thématique Nanosciences pour l'énergie sont, entre autres de :

- comprendre et maîtriser les interactions « électron-photon » et « électron-phonon²⁹ »,
- maîtriser les phénomènes quantiques tels que les « effets de corrélation, les excitations collectives et la cohérence quantique »,
- élaborer des nouvelles solutions pour l'énergie au croisement de plusieurs disciplines.

Bio-énergies

La façon dont les bio-systèmes utilisent l'énergie, l'entropie³⁰, et l'information sont une source d'inspiration pour le développement de nouvelles solutions pour l'énergie. Dans ce domaine, la recherche s'intéresse par exemple à :

- la photo-catalyse,
- la photosynthèse pour produire du carburant, en particulier de l'hydrogène,
- la biologie synthétique pour produire de l'énergie, par exemple, à partir de CO₂ ou de déchets. Ce domaine est aussi source d'inspiration pour les aspects d'efficacité énergétique et plus largement pour la synthèse de nouveaux matériaux au travers de la biologie synthétique.

Simulation pour l'énergie

Dans le domaine de l'énergie, certaines théories restent encore à formuler préalablement à toute simulation. Cependant, le développement rapide du calcul haute performance ouvre des perspectives dans ce domaine. Les laboratoires développent des capacités prédictives basées sur des simulations multi-échelles et multi-physiques. Ils peuvent ainsi simuler des systèmes énergétiques depuis la description *ab initio* des matériaux jusqu'au fonctionnement du système. Ceci nécessite, entre autres, la résolution des

²⁹ Un phonon désigne un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin.

³⁰ L'entropie mesure le désordre de la matière.

problèmes liés aux grands systèmes ouverts, à la description des états excités dans les matériaux, à la description des systèmes à très nombreux degrés de liberté.... Ce domaine, transversal par nature, intéresse toutes les filières énergétiques.

Annexe

Annexe : Des exemples de développements matériaux appliqués dans des domaines très différents

Des exemples de développements matériaux appliqués dans des domaines très différents

Une technologie développée dans le cadre la fusion thermonucléaire appliquée chez Arc International

Dans le cadre des travaux réalisés pour la machine Iter, le CEA-Liten a développé une technologie d'assemblage innovante entre du cuivre et de l'acier. Le procédé consiste à souder les matériaux à l'état solide en appliquant une pression élevée et sous haute température. Cette technologie est utilisée pour fabriquer les panneaux de première paroi qui viendront tapisser l'intérieur de la chambre à vide d'Iter. Elle a été utilisée pour une toute autre application à savoir les moules de verrerie. En effet, pour optimiser la productivité des lignes de fabrication des objets en verre moulé, l'idée a été de remplacer les moules métalliques existants, refroidis par des systèmes d'aspersion d'eau, par des moules bimétalliques cuivre-acier, le cuivre jouant le rôle de puits thermique. La présence du cuivre matériau à conduction thermique élevée assure une thermalisation du profil de température. Les contraintes thermomécaniques sont ainsi abaissées, et la durée de vie des moules augmentée.

Des implants médicaux à base de pyrocarbone, matériau développé comme enveloppe de combustible nucléaire

Le pyrocarbone, céramique dense et isotrope³¹ est utilisé comme barrière de confinement des combustibles nucléaires pour les réacteurs à caloporteur gaz. Le combustible se présente sous forme d'une particule d'1 mm de diamètre, le cœur en matière active est recouvert de 3 couches : du pyrocarbone dense, une couche de carbure de silicium SiC faisant barrière de diffusion et une couche finale de pyrocarbone dense mettant le SiC en compression. Les couches épaisses d'une centaine de microns de pyrocarbone sont déposées par un procédé en phase vapeur dit CVD (Chemical Vapor Deposition). Le procédé a été développé dans les années 60 par le CEA sur des matières inertes, les essais sur matériau actif n'ayant été réalisés que très récemment. Le pyrocarbone obtenu par CVD présente des propriétés très intéressantes pour les applications médicales : il est en effet particulièrement résistant à l'usure, à la fatigue (chargement répété) et est biocompatible. Son module d'élasticité proche de celui de l'os permet une parfaite transmission des contraintes os/implant permettant ainsi une réduction de la douleur. La société Bioprofile, créée en 1999 par 3 ingénieurs du CEA, commercialise aujourd'hui une gamme d'implants en pyrocarbone fabriqués grâce à la technologie issue du CEA.

³¹ Isotrope signifie « qui a les mêmes propriétés physiques dans toutes les directions ».