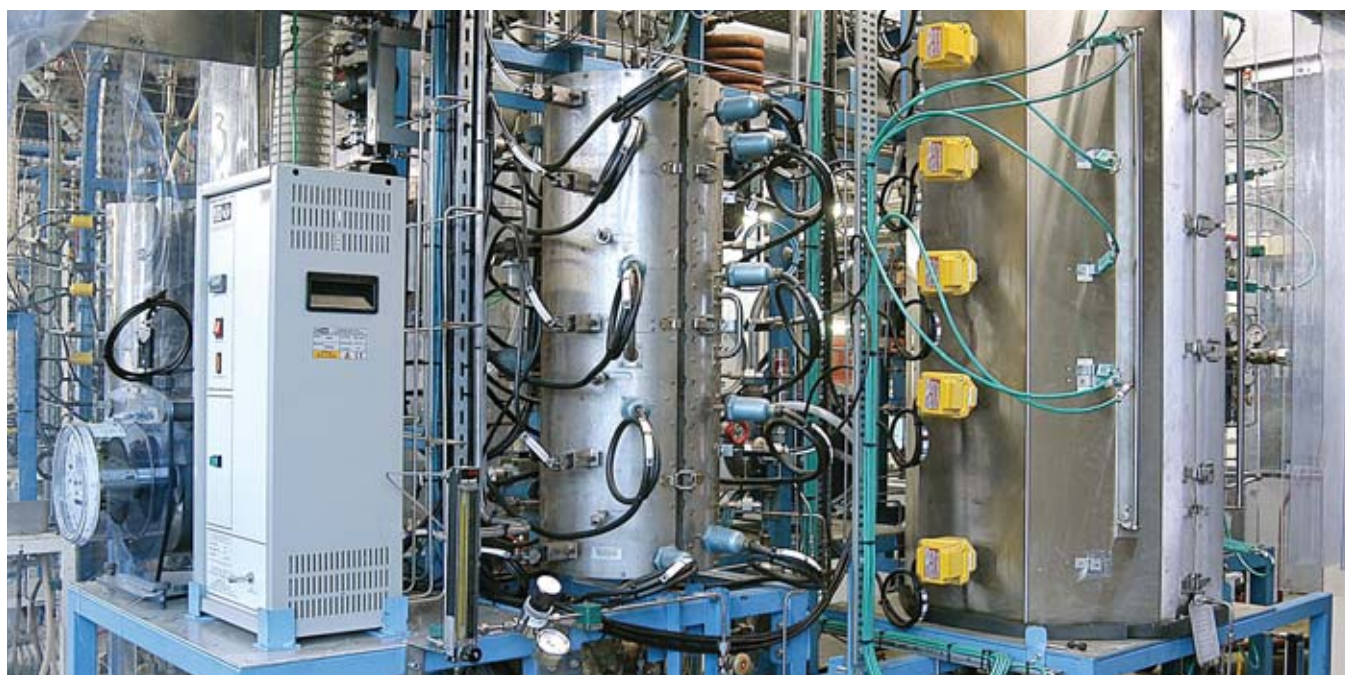


Pour passer du statut de simple produit chimique à celui de vecteur énergétique, l'hydrogène va voir ses modes de production remis en question. L'objectif ? Se passer à terme des énergies fossiles et, dès à présent, éviter au maximum le relâchement de gaz à effet de serre, bien qu'il faille probablement faire appel, dans un premier temps, à des formules transitoires nécessitant encore l'utilisation des hydrocarbures. Le temps d'amener à maturité des solutions innovantes (électrolyse à haute température, thermo-chimie, transformation chimique de la biomasse) et des voies encore à l'état de recherche fondamentale comme la production "à partir du soleil et de l'eau" ou la photolyse de l'eau.

Comment produire l'hydrogène ?

La production à partir de combustibles fossiles

Si l'hydrogène devient un vecteur énergétique, il sera très certainement produit, au moins dans un premier temps, à partir d'énergies fossiles, comme il l'est déjà actuellement pour ses applications industrielles.



Si l'**hydrogène** présente tant d'attraits, c'est que cette molécule – chimiquement **réductrice** – se combine aisément à l'oxygène de l'air pour donner de l'énergie et de l'eau comme seul sous-produit. Le revers de la médaille est que sa production exige, symétriquement, beaucoup d'énergie car elle s'appuie sur des molécules riches en hydrogène mais foncièrement stables telles que l'eau (H₂O) ou le **méthane** (CH₄). Dans le passé, la production industrielle de l'hydrogène à partir des **hydrocarbures** s'est orientée vers les options les plus performantes d'un point de vue économique. Sans surprise, la matière première utilisée de façon dominante est, de loin, le **gaz naturel**, constitué principalement de méthane. D'autres

énergies fossiles sont parfois utilisées puisqu'elles contiennent aussi de l'hydrogène qui peut être produit par la réaction d'oxydation partielle.

Toutes ces solutions qui partent des énergies fossiles (ou éventuellement de la **biomasse**) passent par le **gaz de synthèse**, mélange d'oxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂). Cependant la configuration optimale des procédés dépend de l'usage final du gaz de synthèse : produit dans des unités intégrées, il peut conduire à l'ammoniac et ses dérivés ou bien au **méthanol**, ou encore *via* la synthèse Fischer-Tropsch (FT), à des gazoles de synthèse.

Les technologies dominantes aujourd'hui pour la production de gaz de synthèse à partir des hydrocarbures

Unité pilote Biopac à l'Institut français du pétrole produisant de l'hydrogène très pur à partir d'éthanol pour alimenter une pile à combustible.



sont le **vaporeformage** (reformage à la vapeur, **réaction 1**), l'oxydation partielle et le reformage **autothermique**, combinaison des deux précédentes, surtout utilisé pour la production de carburant liquide de synthèse.

Les technologies dominantes pour la maximisation de la production d'hydrogène à partir du gaz de synthèse disponible sont (**réaction 2**) la conversion du CO en H₂ (*water gas shift*) par l'adjonction d'eau puis, pour la purification finale, la purification sur tamis moléculaire⁽¹⁾ de type PSA (*Pressure Swing Absorber*), la purification par méthanation et la purification par membranes.

Le vaporeformage d'hydrocarbures

Le reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O et autres impuretés) par réaction avec la vapeur d'eau sur un **catalyseur** au nickel. Cette transformation a lieu à haute température (840 à 950 °C) et à pression modérée (de l'ordre de 20 à 30 bars). Elle peut être suivie par différentes opérations qui conduisent à la production d'hydrogène mais donc aussi à l'obtention de carburant de synthèse. Dans tous les cas, la charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel (charge de référence), du méthane voire du **naphtha**⁽²⁾.

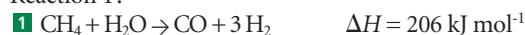


L'unité de vaporeformage construite par Technip pour Syncrude Canada. En une seule ligne, elle produit 223 000 Nm³/h d'hydrogène et, en outre, 75 MW d'électricité.

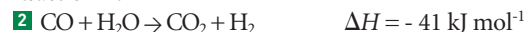
Le vaporeformage de gaz naturel

Le gaz naturel contient essentiellement du méthane. Toutefois, il doit généralement être désulfuré avant d'être dirigé vers l'unité de vaporeformage. Pour maximiser la production d'hydrogène, les deux principales réactions chimiques à mettre en œuvre sont la production de gaz de synthèse et la conversion du CO.

Réaction 1 :



Réaction 2 :



Bilan des deux réactions :



La première réaction correspond au vaporeformage proprement dit. Elle est **endothermique** et se caractérise par un rapport H₂/CO de l'ordre de 3. La seconde réaction correspond à la conversion du CO (ou *water gas shift*). Elle est légèrement **exothermique** et plus ou moins complète, selon qu'elle est effectuée en 1 ou 2 étapes. Globalement, le bilan des deux réactions est

endothermique. Les deux dernières étapes consistent à séparer le CO₂ et l'hydrogène puis à éliminer les dernières traces d'impuretés.

Oxydation partielle d'hydrocarbures

L'oxydation partielle peut être effectuée sur un éventail de produits beaucoup plus large allant du gaz naturel aux résidus lourds, et même au charbon. D'un point de vue économique, le traitement des charges lourdes se justifie quand le surinvestissement consenti est compensé par un coût réduit de la matière première, le coke de pétrole par exemple. En revanche, les investissements et les conditions opératoires sont plus contraignants.

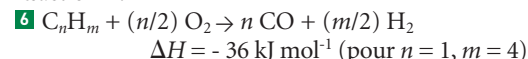
À haute température (1 200 à 1 500 °C) et à pression élevée (20 à 90 bars ou plus), en présence d'un oxydant (l'air ou plus couramment l'oxygène) et d'un modérateur de température (la vapeur d'eau), l'oxydation partielle des hydrocarbures conduit, à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. En revanche, la réaction est exothermique et se déroule (en général) sans catalyseur. Les deux technologies majeures au niveau industriel sont les procédés Shell et Texaco.

Oxydation partielle de résidu sous vide

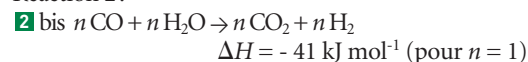
Les deux principales réactions sont la production de gaz de synthèse (réaction globale simplifiée représentée par l'équation **4**) et la conversion du monoxyde de carbone (équation **2 bis**).

Un résidu sous vide⁽³⁾ type contient plus d'une cinquantaine d'atomes de carbone. Il est symbolisé ici par la chaîne hydrocarbonée C_nH_m, qui correspond à un rapport H/C égal à m/n.

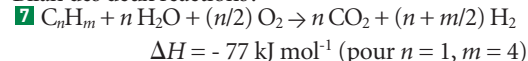
Réaction 1 :



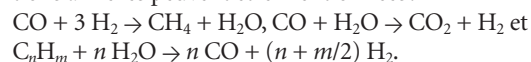
Réaction 2 :



Bilan des deux réactions :



La première réaction (température comprise entre 1 300 et 1 400 °C) correspond à l'oxydation partielle proprement dit. Elle est exothermique et se caractérise par un rapport H₂/CO de l'ordre de 0,75 (pour un rapport H/C de l'ordre de 1,5). Elle représente le résultat global d'un grand nombre de réactions qui conduisent à la formation de CO et d'H₂ mais aussi de : H₂O, C (suie) et CH₄. Quelques-unes des réactions annexes peuvent être mentionnées :



Remarquons également que le gaz de synthèse produit dans ce cas contient souvent des produits soufrés. En effet, le soufre contenu initialement dans la charge –résidus lourds pétroliers notamment– n'est pas séparé en amont et est donc converti essentiellement en H₂S et un peu en COS. C'est pourquoi ces deux produits

(1) Tamis moléculaire : matériau qui, possédant des pores de dimension équivalente à celle des molécules à retenir, permet de séparer et capturer ces dernières.

(2) Principale matière première de la pétrochimie.

(3) Produit résiduel du traitement dans une unité de distillation *sous vide* du résidu de la distillation *atmosphérique* du pétrole.

se retrouvent dans le gaz de synthèse, qu'il faut donc en conséquence désulfurer. Selon le procédé d'oxydation partielle utilisé, cette désulfuration est effectuée avant (Shell) ou après (Texaco) l'étape de conversion du CO (réaction 2).

Les deux technologies, relatives à la première réaction, comprennent un brûleur, une section de récupération des calories (une chaudière qui génère de la vapeur pour Shell et un schéma de refroidissement par trempe pour Texaco) et une section d'élimination des suies. Selon le procédé utilisé, le gaz de synthèse obtenu diffère au niveau de sa teneur en eau et de sa température. Quelle que soit la technologie, la seconde réaction de conversion du CO est presque complète et similaire à celle décrite dans le cas du vaporeformage.

Globalement, le bilan des deux premières réactions est exothermique. Par ailleurs, le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au résidu sous vide est de: $2*(n + m/2)/(12n + m) = 3,5/13,5 = 26 \%$.

Le reformage autothermique

Le procédé Autotherme de reformage autothermique est probablement la plus intéressante des prochaines évolutions des procédés de production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures. Son principal atout est de compenser (dans un même réacteur à lit fixe) les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle. Ce procédé suscite beaucoup d'intérêt pour les grosses capacités et notamment la filière **GtL** car le rapport CO/H₂ peut être ajusté avant entrée dans le réacteur FT. Comme pour l'oxydation partielle, le coût de l'oxygène est ici un paramètre important. C'est pourquoi des travaux considérables de R & D sont engagés sur le réacteur membranaire. Grâce à des membranes céramiques qui restent à valider en production industrielle, il serait possible d'éviter la dispendieuse étape du fractionnement d'air. La filière **GtL** est riche de potentiel car elle offre une source alternative de très bonne qualité aux carburants conventionnels issus du pétrole et est aussi une voie alternative à la filière gaz naturel liquéfié pour la mise en exploitation.

La purification de l'hydrogène

Les deux voies principales pour la purification de l'hydrogène sont la purification sur tamis moléculaire de type PSA et la purification par méthanation. Dans cette dernière voie, deux étapes distinctes se succèdent: la décarbonatation et la méthanation elle-même. Lors de la première étape, qui consiste à éliminer le CO₂, des procédés aux éthanolamines ou aux carbonates sont utilisés. Le CO₂ restant ne représente plus que 0,005 à 0,1 % volume. Lors de la seconde étape, la méthanation du CO et CO₂ résiduels est effectuée. Les teneurs finales sont alors inférieures à 0,001 % et la pureté finale de l'hydrogène est de 95 à 98 %.

Méthanation du CO:



Méthanation du CO₂:



La voie PSA ne comporte pas d'étape de décarbonatation. Autrement dit, la purification de l'hydrogène (par **adsorption** des impuretés sur des lits de tamis moléculaires) est effectuée directement sur le gaz de



Air Liquide/Voets and Van Leuven

synthèse qui contient 65 à 70 % d'hydrogène, après conversion du CO. La pureté de l'hydrogène obtenu après l'unité PSA est de l'ordre de 99,9 %.

Unité de cogénération d'hydrogène et de monoxyde de carbone du groupe Air Liquide à Rotterdam (Pays-Bas).

De nouvelles économies d'échelle

Sur ces bases technologiques solidement établies s'est développée une production de masse d'hydrogène. La nécessité, cependant, d'améliorer l'offre en réduisant les coûts continue à s'imposer fortement. Les grands producteurs de gaz industriels ont ainsi fédéré sur certains pôles la demande de leurs clients (*outsourcing*). Ils les livrent, par gazoducs, à partir d'unités de production de grande taille.

Si l'hydrogène devient par ailleurs un **vecteur énergétique**, il sera très certainement produit, au moins dans un premier temps, à partir d'énergies fossiles, essentiellement pour des raisons économiques. Néanmoins, cette production devra s'accompagner d'une capture et du stockage géologique du CO₂ afin de limiter l'impact de cette production sur l'évolution du climat.

► **Colin Baudouin, Stéphane His et Jean-Pierre Jonchère**
Institut français du pétrole (IFP)
Rueil-Malmaison (Hauts-de-Seine)

POUR EN SAVOIR PLUS

L'Hydrogène : vecteur énergétique ?

S. His, Fiche Panorama 2004 ;
www.ifp.fr/IFP/fr/fichiers/cinfo/IFP-Panorama04_11-HydrogeneVF.pdf

Étude technico-économique prospective sur le coût de l'hydrogène, Mémento de l'hydrogène de l'AFH2,
J.-P. ARLIE, S. His avec la participation du CEA, Total et de l'AFH2, décembre 2003 ;
www.afh2.org/archive/etude_eco_11_2003.pdf

Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles, Mémento de l'hydrogène de l'AFH2,
J.-P. JONCHÈRE, octobre 2003 ;
http://www.afh2.org/archive/fiche_3_1.pdf

Chapitre Production d'hydrogène par
G. BOURDONNEUX dans *Procédés de transformation*
par P. LEPRINCE, Technip, 1998.

L'hydrogène industriel : synthèse, purification
C. RAIMBAULT, L'actualité chimique, mai 1997.

L'hydrogène, maillon essentiel du raffinage de demain, Pétrole et Technique n° 390, septembre/octobre 1994.

A L'énergie dans tous ses états

« Rien ne se perd, rien ne se crée », écrivait en son temps Lavoisier, père de la chimie moderne. Cet adage vrai pour les espèces chimiques l'est tout aussi pour l'énergie. En effet, l'énergie est une entité multiforme qui peut se transformer sous de très divers aspects. Toutefois, les **énergies primaires** directement accessibles dans la nature sont en nombre limité : ce sont les **énergies fossiles** (charbon, pétrole, gaz), l'**énergie nucléaire** et les **énergies renouvelables** (hydraulique, **biomasse**, solaire, éolien, géothermie, énergie des marées). Ces énergies primaires constituent ce que l'on appelle le **mix** ou le **bouquet énergétique** (figure 1).

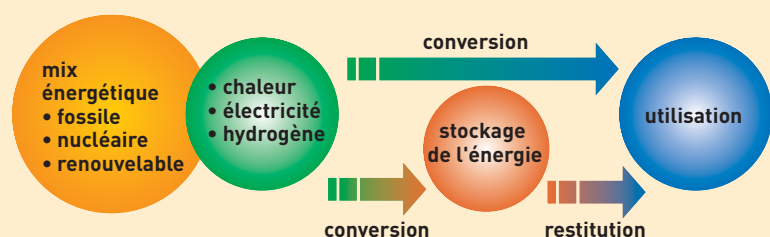


Figure 1. Le schéma énergétique.

Pour la plupart des applications, il est nécessaire de **convertir** l'énergie afin de la rendre compatible avec l'usage envisagé. Bien évidemment la nature, très ingénieuse, a mis au point les tout premiers **convertisseurs énergétiques** que sont les êtres vivants. Les plantes, par la **photosynthèse**, assurent la conversion de l'énergie rayonnante de la lumière en énergie chimique. Le corps humain lui-même permet, en particulier, de convertir l'énergie chimique en énergie mécanique *via* le système musculaire. Par la suite, l'homme a inventé de très nombreux convertisseurs (figure 2). Le premier en date est tout simplement le feu qui convertit de l'énergie chimique (combustion) en lumière et chaleur. Plus récemment un poste de télévision assure la conversion de l'électricité en énergies lumineuse (images) et mécanique (sons). En fait, de nombreux systèmes énergétiques sont l'association de plusieurs convertisseurs, comme par exemple une centrale nucléaire qui réalise la conversion de l'énergie nucléaire en énergie thermique (réacteur) puis en énergie mécanique (turbine) et enfin en énergie électrique (alternateur). Malheureusement, le **second principe de la thermodynamique** nous enseigne que toute transformation de l'énergie a

un coût : une partie plus ou moins importante de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur inutilisable (le frottement dans un système mécanique par exemple). Dans le cas d'une centrale nucléaire de la génération actuelle, l'énergie électrique produite ne représente qu'environ un tiers de l'énergie nucléaire initiale contenue au sein du combustible. Mais il serait bien évidemment trop simple que l'énergie puisse être consommée au fur et à mesure sur le lieu même de sa production. Dans de très nombreux cas, les sites de consommation de l'énergie peuvent être très éloignés du site de production, cette dernière et la demande correspondante n'étant

pas de plus toujours concomitantes (électricité photovoltaïque la nuit, par exemple). Une bonne gestion de l'énergie demande donc la mise en place à la fois d'un **réseau de distribution** et de capacités de **stockage de l'énergie**. Le **transport de l'énergie** est assuré par l'intermédiaire d'un **vecteur éner-**

gétique. À l'heure actuelle, les deux principaux vecteurs sont l'**électricité** et la **chaleur**. Mais demain un nouveau vecteur pourrait devenir prépondérant : l'**hydrogène** qui serait converti en électricité et chaleur grâce aux **piles à combustible**.

Enfin, pour que l'énergie puisse être disponible à tout moment il est indispensable de pouvoir la stocker : la "mettre en conserve" pourrait-on dire. Ce **stockage** peut se décliner sous diverses formes. L'énergie peut être stockée sous forme **mécanique** (*énergie potentielle* dans le cas d'une retenue d'eau d'un barrage hydroélectrique ou *énergie cinétique* dans un volant d'inertie), **thermique** (ballon d'eau chaude), **chimique** (réservoir d'essence, piles et **accumulateurs**), voire **magnétique** (bobine **supraconductrice**).

La gestion de l'énergie est donc un art subtil qui associe production, transformation, transport et stockage. Dans le contexte actuel du débat énergétique, il apparaît de plus en plus évident que demain les réseaux énergétiques vont se développer et se multiplier selon une approche multimodale (gestion simultanée de plusieurs réseaux associant des sources d'énergies diversifiées). Les **nouvelles technologies de l'énergie** sont donc appelées à y jouer un rôle essentiel.

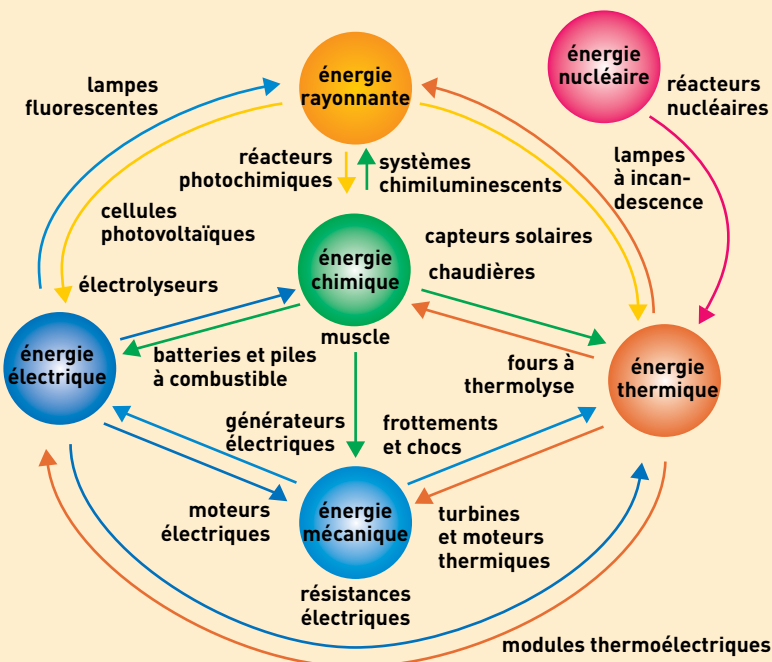
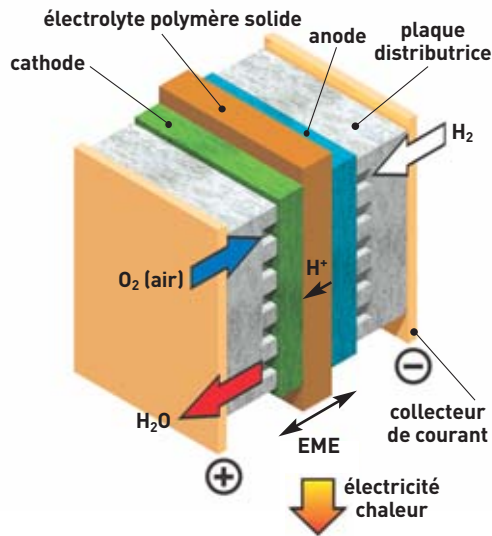


Figure 2. Conversions des six principales formes d'énergie et quelques exemples de convertisseurs d'énergie.

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/cm². Le rendement d'une telle cellule est donc d'environ 50%, l'énergie dissipée l'étant bien évidemment sous forme de chaleur.

E Accumulateurs, piles et batteries : des performances en constante amélioration

Les **accumulateurs** et les **piles** sont des systèmes électrochimiques servant à stocker de l'énergie. Ceux-ci restituent sous forme d'énergie électrique, exprimée en wattheure (**Wh**), l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques. Ces réactions sont activées au sein d'une cellule élémentaire entre deux **électrodes** baignant dans un **électrolyte** lorsqu'une charge, un moteur électrique par exemple, est branchée à ses bornes. L'accumulateur est basé sur un système électrochimique réversible. Il est rechargeable par opposition à une pile qui ne l'est pas. Le terme **batterie** est alors utilisé pour caractériser un assemblage de cellules élémentaires (en général rechargeables).

Un accumulateur, quelle que soit la technologie utilisée, est pour l'essentiel défini par trois grandeurs. Sa **densité d'énergie massique** (ou **volumique**), en wattheure par kilogramme, Wh/kg (ou en wattheure par litre, Wh/l), correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse (ou de volume) d'accumulateur. Sa **densité de puissance massique**, en watt par kilogramme (W/kg), représente la puissance (énergie électrique fournie par unité de temps) que peut délivrer l'unité de masse d'accumulateur. Sa **cyclabilité**, exprimée en nombre de cycles⁽¹⁾, caractérise la durée de vie de l'accumulateur, c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer un niveau d'énergie supérieur à 80 % de son énergie nominale, cette valeur étant la valeur la plus souvent demandée pour les applications portables.

Jusqu'à la fin des années quatre-vingt, les deux principales technologies répandues sur le marché étaient les accumulateurs au **plomb** (pour le démarrage de véhicules, l'alimentation de secours de centraux téléphoniques...) et les accumulateurs **nickel-cadmium** (outillage portable, jouets, éclairage de secours...). La technologie au plomb, connue plus communément sous

le nom de batterie au plomb, est également qualifiée de système au plomb-acide. En effet, les réactions chimiques mises en jeu impliquent l'oxyde de plomb constituant l'électrode positive (improprement appelée cathode) et le plomb de l'électrode négative (anode), toutes deux plongées dans une solution d'acide sulfurique qui constitue l'électrolyte. Ces réactions tendent à convertir le plomb et l'oxyde de plomb en sulfate de plomb, avec formation d'eau. Pour recharger la batterie, ces réactions doivent être inversées par la circulation d'un courant électrique imposé. Les inconvénients relevés sur la technologie au plomb (poids, fragilité, utilisation d'un liquide corrosif) ont conduit au développement d'accumulateurs alcalins, de plus grande capacité (quantité d'électricité restituée à la décharge) mais développant une force électromotrice moindre (différence de potentiel aux bornes du système en circuit ouvert). Leurs électrodes sont soit à base de nickel et de cadmium (accumulateur nickel-cadmium), soit à base d'oxyde de nickel et de zinc (accumulateur zinc-nickel), soit à base d'oxyde d'argent couplé à du zinc, du cadmium ou du fer (accumulateurs à l'oxyde d'argent). Toutes ces technologies utilisent une solution de potasse comme électrolyte. Les technologies au plomb, comme les accumulateurs alcalins, se caractérisent par une grande fiabilité, mais leurs densités d'énergie massiques restent relativement faibles (30 Wh/kg pour le plomb, 50 Wh/kg pour le nickel-cadmium).

Au début des années quatre-vingt-dix, avec la croissance du marché des équipements portables, deux filières technologiques nouvelles ont émergé : les accumulateurs **nickel-métal hydrure** et les accumulateurs au **lithium** (voir l'[encadré Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium](#), p. 131). La première filière, mettant en jeu une électrode positive à base de nickel et une électrode négative – constituée d'un alliage absorbant l'hydrogène – plongeant dans une

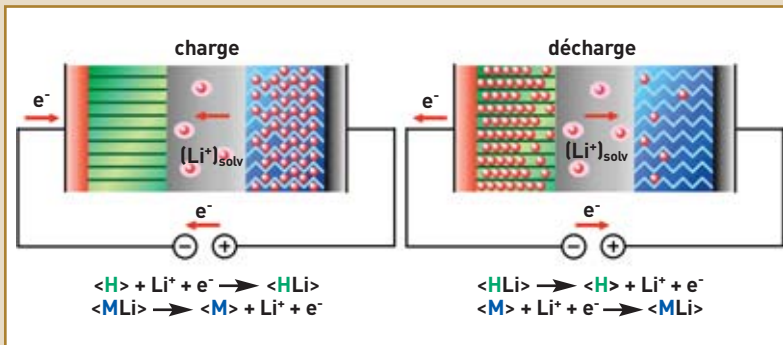
solution de potasse concentrée, a permis d'atteindre une densité d'énergie massique de 70 à 80 Wh/kg. La seconde filière avait déjà fait l'objet de travaux vers la fin des années soixante-dix, dans la perspective de trouver des couples électrochimiques présentant de meilleures performances que les accumulateurs au plomb ou au nickel-cadmium employés jusque-là. Les premiers modèles ont ainsi été conçus avec une électrode négative à base de lithium métallique (filiale **lithium-métal**). Cependant, cette technologie s'est heurtée à des problèmes liés à une mauvaise reconstitution de l'électrode négative de lithium au cours des charges successives. C'est pourquoi, vers le début des années quatre-vingt, des recherches ont été entreprises sur un nouveau type d'électrode négative à base de carbone, utilisé comme composé d'insertion du lithium. La filière **lithium-ion** était née. Les industriels japonais se sont rapidement imposés en tant que *leaders* dans le domaine. Déjà fabricants d'équipements portables, ils ont considéré la source d'énergie comme faisant partie des composants stratégiques de ces équipements. C'est ainsi que Sony, qui n'était pas à l'origine fabricant d'accumulateurs, a décidé de mobiliser au cours des années quatre-vingt des ressources considérables afin de faire progresser la technologie et de la rendre industrialisable. En février 1992, Sony annonçait à la surprise générale le lancement immédiat de la fabrication industrielle d'accumulateurs lithium-ion. Ces premiers accumulateurs offraient des performances limitées (90 Wh/kg). Depuis, celles-ci se sont notablement améliorées (de 160 à plus de 180 Wh/kg en 2004), grâce d'une part aux progrès technologiques réalisés (diminution de la part inutile dans le poids et le volume des accumulateurs) et d'autre part à l'optimisation des performances des matériaux. Des densités d'énergie massiques de plus de 200 Wh/kg sont escomptées vers 2005.

(1) Un cycle correspond à une charge et une décharge.

Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium

1

En cours d'utilisation, donc lors de la décharge de l'**accumulateur**, le lithium relâché par l'**électrode négative** (matériau d'intercalation hôte <H>) sous forme **ionique** Li^+ migre à travers l'**électrolyte** conducteur ionique et vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de l'**électrode positive** (composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique <Mli>). Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un **électron** dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. La **densité d'énergie massique** libérée par ces réactions est à la fois proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et à la quantité de lithium qui se sera intercalé dans le matériau d'insertion. Elle est également inversement proportionnelle à la masse totale du système. Or le lithium est en même temps le plus léger (avec une masse molaire atomique de 6,94 g) et le plus **réducteur** des métaux : les systèmes électrochimiques qui l'emploient peuvent atteindre des tensions de 4 V, contre 1,5 V pour les autres systèmes. Il permet ainsi aux batteries au lithium d'offrir les plus importantes densités d'énergie massique et volumique (typiquement plus de



160 Wh/kg et 400 Wh/l), supérieures en moyenne de plus de 50 % à celles des batteries conventionnelles.

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium est le même selon qu'est utilisée une électrode négative de lithium métallique ou à base de carbone. Dans ce deuxième cas, la filière technologique est appelée *lithium-ion*, car le lithium n'est jamais sous forme métallique dans l'accumulateur, et fait "yo-yo" entre les deux composés d'insertion du lithium contenus dans les électrodes positive et négative à chaque charge ou décharge de l'accumulateur.