

La décomposition de l'eau par cycle thermochimique

Deux procédés de décomposition de la molécule d'eau à partir d'une source de chaleur extérieure sont en compétition pour la production à long terme d'hydrogène : l'électrolyse haute température et la dissociation de la molécule d'eau par une succession de réactions chimiques ou cycle thermochimique.

Ces procédés s'inscrivent dans une stratégie de réduction volontaire des émissions des gaz à effet de serre ou de raréfaction des ressources fossiles et ne font donc pas appel aux hydrocarbures.

L'hydrogène n'étant qu'un **vecteur énergétique** et non une source d'**énergie primaire**, il faut disposer d'une telle source pour le produire. En l'absence d'**hydrocarbures**, seule l'énergie nucléaire est aujourd'hui en mesure de fournir cette énergie pour produire massivement de l'hydrogène. La demande d'hydrogène devrait connaître une très forte croissance dans les années à venir. Dans l'immédiat et le court terme, il est surtout utilisé dans les industries chimique et pétrolière, en particulier pour alléger les hydrocarbures lourds. Si dans les décennies à venir, il doit être également utilisé dans les transports, c'est le paysage énergétique qui en sera bouleversé. À titre d'exemple, si en France l'hydrogène remplaçait complètement l'essence dans les transports et si cet hydrogène était produit à partir de centrales nucléaires, il faudrait sensiblement quadrupler le parc actuel ! Ceci montre l'importance des enjeux et la nécessité d'étudier en détail ces deux voies, de façon à être en mesure de faire les bons choix le moment venu. Il faut rappeler que cette recherche s'inscrit dans le long terme et que pendant plusieurs décennies encore, l'hydrogène pourrait être essentiellement produit par **reformage du méthane**.

Les premières publications sur les cycles thermo-chimiques (CTC) datent de 1964. Les travaux ont connu une période de faiblesse, avant d'enregistrer une très forte progression après la crise pétrolière de 1973. L'activité est restée très soutenue jusqu'en 1984, pour décroître ensuite, sauf au Japon, et terminer quasiment à l'état de veille, jusqu'à nos jours. Aujourd'hui, les programmes nucléaires, gelés dans la plupart des pays industrialisés depuis l'accident de Three Mile Island, sont l'objet d'un regain d'intérêt devant les demandes croissantes d'énergie et la nécessité de renouveler les parcs. La France étudie plus particulièrement les réacteurs à gaz à haute température, dans le cadre des accords internationaux **GEN IV**. Ces réacteurs pouvant fournir à la fois de l'électricité et de la chaleur, la question de la meilleure utilisation de ces énergies pour la production d'hydrogène se pose tout naturellement.

À l'origine, l'utilisation directe de chaleur pour la production d'hydrogène par CTC semblait pouvoir



P. Stroppe/CEA

Banc d'essai au CEA/Saclay d'étude de la décomposition de l'eau par cycle thermochimique, pour la production d'hydrogène, selon le procédé iode-soufre. Ce procédé est basé sur la décomposition de deux acides à haute température, l'acide sulfurique qui produit de l'oxygène et du SO_2 et l'acide iodhydrique (HI) qui produit de l'hydrogène et de l'iode. L'iode et le SO_2 réagissent à basse température en présence d'eau pour reformer ces deux acides (réaction de Bunsen).

conduire à des rendements très importants. En utilisant de la chaleur pour produire de l'énergie thermique, rien ne s'opposait en effet *a priori* à l'obtention d'un rendement égal à l'unité. James Funk, professeur à l'université de Kentucky, a le premier, en 1966, dénoncé cette idée fautive et montré que tout cycle produisant du travail, les CTC étaient limités par le **rendement de Carnot**. La question s'est alors posée de savoir quel rendement pouvait être espéré d'un CTC.

Une réaction chimique, comme toute transformation thermodynamique, a un rendement maximal lorsqu'elle est effectuée de façon réversible. Les besoins en travail et chaleur peuvent donc être prédits en utilisant le **deuxième principe de la thermodynamique**, connaissant les fonctions thermodynamiques de l'état initial et de l'état final, sachant que l'énergie totale

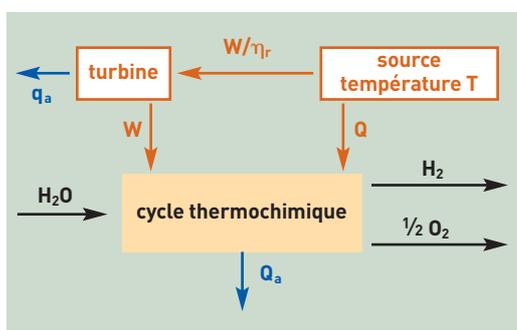


requis (travail + chaleur) est connue d'après le premier principe. Le travail étant lui-même produit à partir de chaleur dans une machine thermique, on aura intérêt à utiliser un maximum de chaleur dans un CTC et à limiter le travail au minimum nécessaire pour espérer un bon rendement. Ce raisonnement conduit, par exemple, à la conclusion que pour dissocier la molécule d'eau à l'aide d'une seule réaction, en ne fournissant que de la chaleur, il faut opérer à 4500 °C. De nombreux auteurs ont montré que le travail requis pouvait être annulé, à condition d'effectuer la dissociation à l'aide de plusieurs réactions chimiques. Il faut donc introduire dans le procédé des éléments intermédiaires qui sont recyclés. Savoir si de bons rendements seront alors obtenus est tout l'objet de la R&D (figure 1).

Figure 1. Le rendement d'un cycle thermo-chimique est défini comme le rapport de la chaleur de recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène produits ΔH à la chaleur totale fournie par la source chaude :

$$\eta = \frac{\Delta H}{Q + \frac{W}{\eta_r}}$$

Q et W sont la chaleur et le travail requis par le cycle, η_r le rendement de conversion de la turbine Q_a et q_a les quantités de chaleur rejetées dans l'atmosphère.

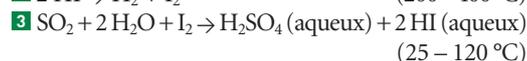
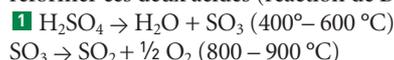


Mis à part le rendement, un CTC doit satisfaire à d'autres critères comme la non toxicité des produits manipulés, l'abondance naturelle des éléments et la facilité de mise en œuvre des réactions. Par ailleurs, dans quasiment la totalité des cycles, les débits massiques de recirculation des éléments recyclés sont très importants. Les cycles comportant des transports de réactifs solides entre réacteurs seront donc évités en faveur de ceux ne comportant que des fluides (liquides ou gaz) ou de ceux comportant des réactions entre gaz et solide sur des lits fixes ou fluidisés. Compte tenu du fait qu'un grand nombre de CTC ont été proposés depuis 1964, le CEA a choisi d'orienter ses programmes suivant deux axes. Le premier porte sur l'évaluation des cycles ayant survécu et qui font encore l'objet de travaux à l'étranger. C'est le cas du cycle iode-soufre et du cycle UT-3. L'avantage d'étudier ces cycles est que de nombreux résultats sont disponibles et que la R&D peut être partagée. Le second consiste en la recherche de nouveaux cycles, réflexion permanente d'où pourraient germer de nouveaux procédés.

Ces travaux n'ont évidemment de sens que par comparaison avec l'électrolyse, c'est pourquoi le programme comprend *in fine* la comparaison des coûts de production de l'hydrogène par CTC et par électrolyse alcaline.

Le cycle iode-soufre

Ce procédé est basé sur la décomposition de deux acides à haute température, l'acide sulfurique qui produit de l'oxygène et du SO₂ et l'acide iodhydrique (HI) qui produit de l'hydrogène et de l'iode. L'iode et le SO₂ réagissent à basse température en présence d'eau pour reformer ces deux acides (réaction de Bunsen) :



Ce procédé a fait l'objet de nombreuses études d'équipes de recherche car il a l'avantage de ne faire intervenir que des liquides et des gaz. Une difficulté majeure a été résolue, à la fin des années 70, avec la découverte par General Atomics (GA) de la possibilité de séparer ces deux acides en présence d'un excès d'iode et d'eau. Parmi les points durs de ce procédé figurent d'une part la difficulté à séparer avec un bon rendement HI de l'eau et de l'iode en excès en sortie de la réaction de Bunsen (les études portent sur la recherche du meilleur schéma de distillation et l'utilisation de membranes) et, d'autre part, la décomposition des acides à haute température. Actuellement, l'échangeur SO₃/hélium est le plus gros poste d'investissement du procédé dans les évaluations économiques en cours.

Une petite boucle de laboratoire a fonctionné, au Japon pendant 48 heures, en produisant 45 litres d'hydrogène. Une seconde de 50 l/h de capacité est en cours de tests. Ce procédé fait actuellement l'objet d'études poussées dans ce pays. Des accords de collaboration ont été signés entre le CEA et le DOE dans le cadre du programme GEN IV, pour évaluer de façon détaillée les potentialités de ce cycle. Par ailleurs, le programme européen Hythec, qui vient de démarrer, permettra d'étudier quelques points particuliers comme la distillation par membrane, les équilibres liquide/vapeur des mélanges H₂O - HI - I₂ et la décomposition de l'acide sulfurique.

Le cycle hybride Westinghouse

Ce procédé peut être considéré comme une variante du procédé iode-soufre dans laquelle les réactions (2) et (3) sont remplacées par l'électrolyse du dioxyde de soufre :



$$(20 - 110^\circ \text{C}) \quad E_{\text{réversible}} = 0,17 \text{ V} \quad P = 2 \text{ à } 10 \text{ bars}$$

Il présente l'avantage de ne faire appel qu'à un seul élément intermédiaire, le soufre, qui est de plus très abondant. Les éventuels problèmes liés à la dérive de la composition chimique des flux de matière sont donc limités, à l'inverse des cycles faisant appel à plusieurs éléments. Les flux de matière sont de plus nettement moins importants (figure 2).



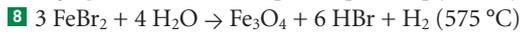
Réaction de Bunsen : séparation des deux acides obtenue lors d'une expérience effectuée au CEA/Saclay sur la décomposition de l'eau, par cycle thermo-chimique, pour la production d'hydrogène, selon le procédé iode-soufre.

En revanche, il fait appel en partie à l'énergie électrique, ce qui limite son rendement. L'électrolyse a lieu en milieu acide, d'où des problèmes de corrosion. De plus, elle nécessiterait plusieurs compartiments pour limiter la production parasite de soufre et de H₂S à la cathode.

Un pilote a été réalisé en Russie, au début des années 80. Les travaux au CEA portent sur l'évaluation de l'électrolyseur, par comparaison avec une électrolyse alcaline classique (tension réelle d'électrolyse, matériaux, corrosion). Ils seront suivis d'un "remontage" global, prenant en compte l'évaluation de la partie électrolytique propre à ce cycle et celle de la partie thermochimique de décomposition de l'acide sulfurique qui est commune avec le cycle iode-soufre.

Le cycle UT-3

Le cycle UT-3 est un cycle basé sur un couple de deux réactions chimiques. Les deux premières (5) et (6) produisent de l'acide bromhydrique avec un dégagement d'oxygène et les deux suivantes (7) et (8) consistent à réduire l'eau par un bromure avec libération d'hydrogène. Les réactions (6) et (8) sont endothermiques.



Dans sa conception japonaise d'origine, ce cycle fonctionne de façon discontinue. Les réactions (5) et (6) d'une part et (7) et (8), d'autre part sont réalisées en séquence dans deux réacteurs différents par réaction entre des gaz et des réactifs solides emprisonnés dans des matrices inertes solides. La principale difficulté rencontrée par les Japonais est la tenue aux cyclages de ces matrices. Dans le réacteur où s'effectuent les réactions (5) et (6) par exemple, la matrice inerte contient initialement du CaO, celui-ci se transforme en CaBr₂, au cours du premier cycle. La transformation inverse (6) a lieu au cours du deuxième cycle et ainsi de suite. Ce concept étant par ailleurs difficilement extrapolable à une taille industrielle, des études ont été entreprises au CEA afin de qualifier des conceptions plus proches de la réalité industrielle. Par exemple, les réactions chimiques mises en jeu étant hétérogènes, une agitation des systèmes semble nécessaire pour activer la diffusion des réactifs et produits de réactions gazeux. Cette remarque assortie du fait que les flux de matières nécessaires à une production massive d'hydrogène sont très importants conduit à des procédés utilisant le principe des lits fluidisés, au sein desquels les systèmes sont naturellement agités.

Les études portent également sur la possibilité de simplifier le cycle en imaginant des réacteurs capables de mener simultanément deux réactions jumelles en assurant ainsi une régénération *in situ* des réactifs. Une production continue d'hydrogène peut donc être envisagée. Encore faut-il trouver un moyen de séparer les gaz en sortie du réacteur et de lui apporter les calories nécessaires aux réactions. La figure 3 illustre ce type de concept appliqué aux deux premières réactions du cycle et pour lequel de nombreux verrous technologiques devront être levés.

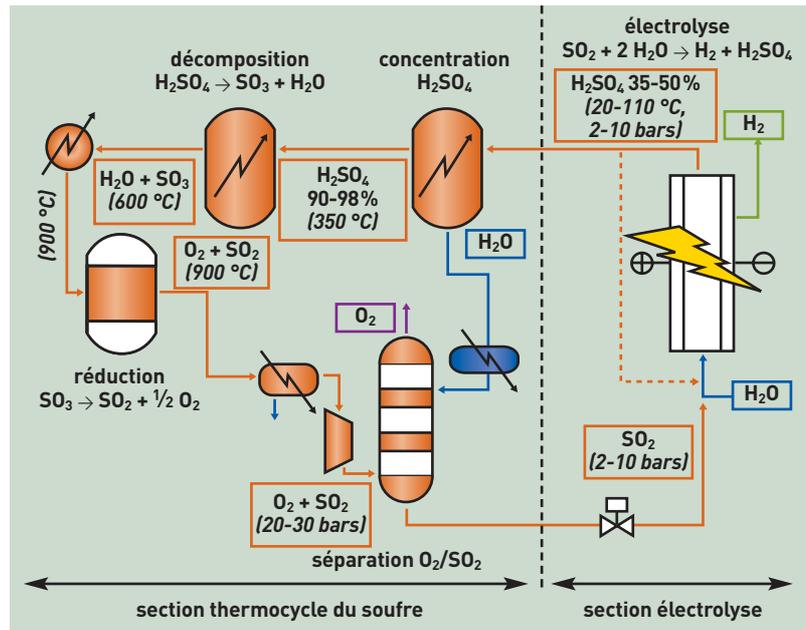
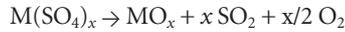


Figure 2. Schéma simplifié du cycle hybride Westinghouse.

D'autres cycles en considération

D'autres cycles ont fait l'objet d'évaluations sommaires selon des critères qui ont déjà été évoqués (rendement, abondance des réactants, toxicité...). Il s'agit par exemple des cycles "sulfates" dont les réactions s'écrivent :



où M est un métal.

La première réaction correspond en fait à la superposition de deux sous-réactions, la fixation de SO₂ par MO_x et la réduction de l'eau par le système SO₂-MO_x. La décomposition thermique du sulfate permet le recyclage du SO₂ avec émission d'oxygène. Plusieurs métaux peuvent être utilisés (Mn, Fe, Ni, Zn, Cd...), la cinétique des réactions et le rendement du cycle étant les critères de choix. Les premières études réalisées à ce jour montrent que d'importantes difficultés se présentent au niveau de réactions

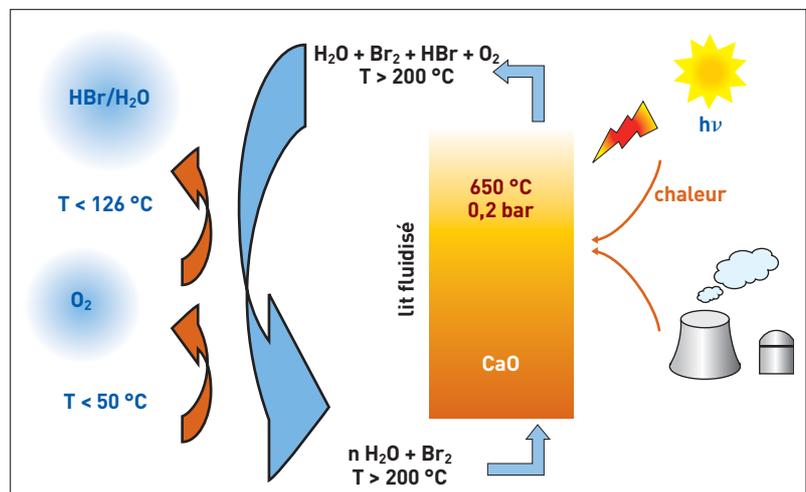
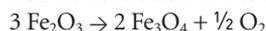


Figure 3. Exemple de simplification du procédé japonais. Les réactions (5) et (6) sont effectuées dans un même réacteur à lit fluidisé.



secondaires telles que la formation de sulfures ayant pour effet de bloquer le cycle.

D'autres cycles ont également été envisagés pour leur simplicité. Il s'agit par exemple de systèmes ne mettant en jeu que des oxydes et dans lesquels les transitions de **valence** assurent la succession des **oxydations** et des **réductions**. Tel est le cas, par exemple, d'un cycle à base d'oxyde de fer dans lequel les transitions hématite (Fe₂O₃) magnétite (Fe₃O₄) permettent une production d'hydrogène par la réduction de l'eau selon le très simple schéma suivant :

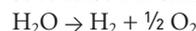


Des tests simples réalisés au CEA ont démontré la faisabilité chimique de ce cycle avec une production effective d'hydrogène. Ces cycles d'oxydo-réduction nécessitent en général des températures très élevées, incompatibles avec celles que peut fournir un réacteur nucléaire mais qui peuvent éventuellement être envisagées dans un four solaire.

Le bilan global : une simple réaction de dissociation

L'utilisation de cycles thermochimiques pour la production d'hydrogène est largement étudiée, depuis les années 60, car ils présentent le très grand avantage théorique de diminuer le niveau de température nécessaire à la dissociation de l'eau tout en assurant une libération d'oxygène et d'hydrogène en des lieux différents. En effet, la mise en œuvre de

réactifs chimiques intermédiaires pouvant être qualifiés de manière abusive de catalyseurs thermodynamiques, permet pour chacun d'entre eux d'assurer, à des niveaux d'énergie moindres, une partie du parcours nécessaire à la rupture de la molécule d'eau et donc à la libération d'hydrogène. L'intérêt de l'exploitation de ces cycles prend toute sa dimension si tous ces intermédiaires chimiques sont réellement intégralement régénérés au cours d'un processus de production de telle manière que le bilan global se réduise à la simple réaction de dissociation :



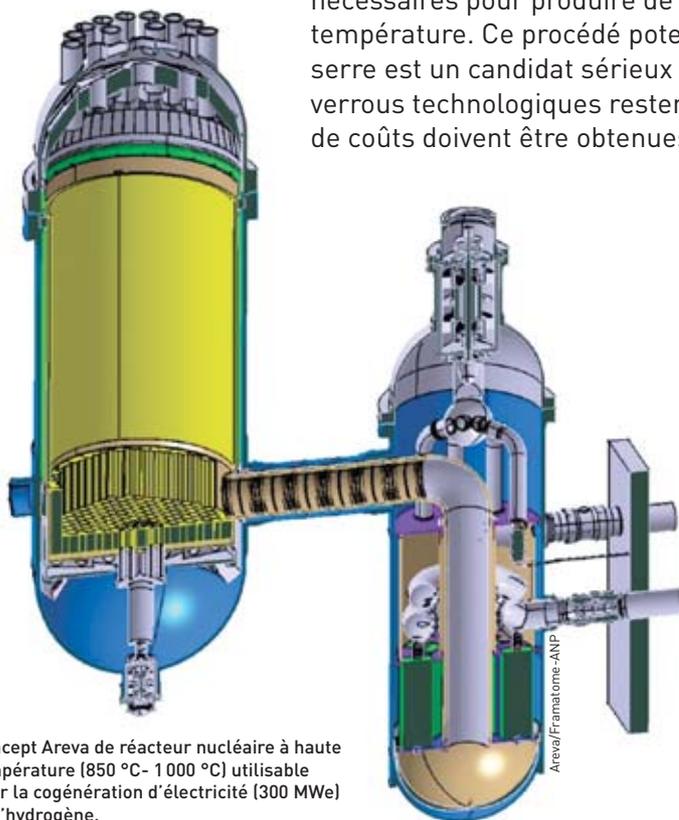
L'ensemble des études réalisées, jusqu'à présent, a permis d'évaluer la faisabilité de différents cycles, plus à l'échelle du laboratoire, qu'à l'échelle industrielle. Les premiers résultats obtenus sur certains d'entre eux pourraient être qualifiés de prometteurs si l'idéalité de la régénération des réactifs était respectée et si l'extrapolation à l'échelle industrielle était possible. Ce sont là les défis que se sont posés quelques équipes du CEA. Elles devront définir des systèmes de production permettant d'assurer une production massive d'hydrogène, avec des coûts acceptables, tout en respectant certains critères environnementaux. Il s'agit de préparer le choix de demain qui conditionneront le paysage énergétique des décennies à venir.

> Jean-Marc Borgard*, Catherine Eysseric**,
Stephen Goldstein* et Florent Lemort**

Direction de l'énergie nucléaire
CEA centres de Saclay* et de Valrhô**

L'électrolyse haute température

De la vapeur d'eau, de la chaleur et de l'électricité. Voici les seuls ingrédients nécessaires pour produire de l'hydrogène avec l'électrolyse haute température. Ce procédé potentiellement non émetteur de gaz à effet de serre est un candidat sérieux à la production massive d'hydrogène. Quelques verrous technologiques restent toutefois à lever, et d'importantes réductions de coûts doivent être obtenues pour le rendre viable industriellement.



Concept Areva de réacteur nucléaire à haute température (850 °C - 1 000 °C) utilisable pour la cogénération d'électricité (300 MWe) et d'hydrogène.

L'**électrolyse** haute température (EHT) consiste à dissocier la molécule d'eau en **hydrogène** et oxygène à des températures comprises entre 700 °C et 1 000 °C. Ce procédé de production massive d'hydrogène a été particulièrement étudié, dans les années 80 en Allemagne. À cette époque, il n'a pas été jugé suffisamment rentable par rapport aux technologies en concurrence et les recherches se sont alors arrêtées. Depuis, des avancées significatives permettent d'envisager de nouveaux développements.

Par rapport aux procédés classiques d'électrolyse de l'eau, la haute température présente des avantages à trois niveaux (voir *La production par électrolyse de l'eau*, p. 35). Au niveau énergétique d'abord : l'énergie totale à fournir est moins importante grâce à l'augmentation de la cinétique des réactions à haute température (3,1 kWh/Nm³ sont nécessaires pour l'EHT contre 4,1 kWh/Nm³ pour l'électrolyse conventionnelle). En matière de compacité, ensuite : l'EHT permet de travailler à forte densité de courant, d'où une forte capacité de production dans un volume réduit (de moitié).

Au niveau économique enfin : l'apport d'une partie significative de l'énergie sous forme de chaleur au lieu d'électricité permet de diminuer le coût d'exploitation, la chaleur étant une source d'énergie nettement moins chère que l'électricité.

Le principe de l'EHT est strictement l'inverse de celui d'une **pile à combustible** de type SOFC (voir plus loin dans ce chapitre). La **cathode** poreuse de l'électrolyseur où a lieu la dissociation de la molécule d'eau est alimentée en vapeur d'eau. Les **ions** O^{2-} diffusent alors à travers l'**électrolyte** solide (zircone) grâce à une tension d'environ 1,3 V pour se recombinaison sous forme d'oxygène à l'**anode** tandis que l'hydrogène reste avec la vapeur d'eau à la cathode (figure 1). Il existe également une autre version d'électrolyseur dit "à anode dépolarisée". La différence avec l'EHT classique réside dans l'injection d'un gaz (CO ou CH_4) côté anode qui se combine avec l'oxygène pour former du CO_2 et de l'hydrogène. Cette variante, non évoquée dans la suite de l'article, présente l'avantage de diminuer l'énergie nécessaire à la production d'hydrogène mais aussi l'inconvénient d'induire l'émission de **gaz à effet de serre** (CO_2).

Les conditions de fonctionnement étant très proches de celles d'une pile SOFC, les mêmes verrous technologiques se retrouvent, à savoir principalement la tenue mécanique aux cycles thermiques, le maintien de l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique et la tenue au vieillissement des matériaux métalliques. Toutes ces problématiques sont étudiées actuellement pour l'application pile SOFC et les solutions apportées pourront être directement intégrées dans les nouvelles générations d'électrolyseurs.

Il existe cependant une différence majeure entre un électrolyseur haute température et une pile SOFC : le couplage avec une source de chaleur. Comme cela est indiqué plus haut, l'électrolyseur nécessite en effet l'apport d'une certaine quantité d'énergie dont une partie peut être apportée sous forme de chaleur. Il s'agit alors de coupler la source de chaleur avec l'électrolyseur. Ce couplage peut être plus ou moins complexe en fonction de la quantité de chaleur à apporter et de la température à laquelle cette chaleur doit être fournie.

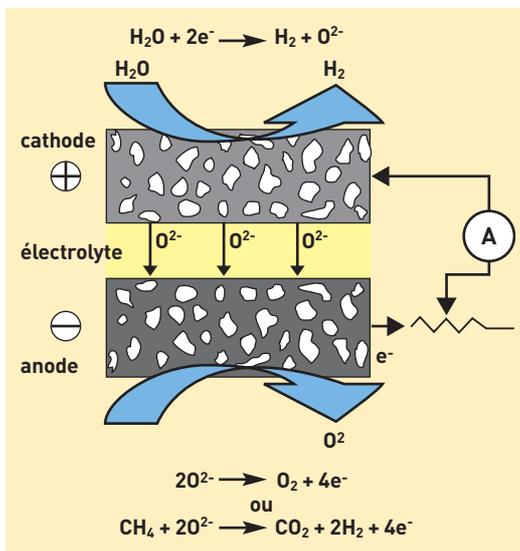


Figure 1. Le principe de l'électrolyseur haute température est l'inverse de celui d'une pile à combustible de type SOFC (à oxyde solide).

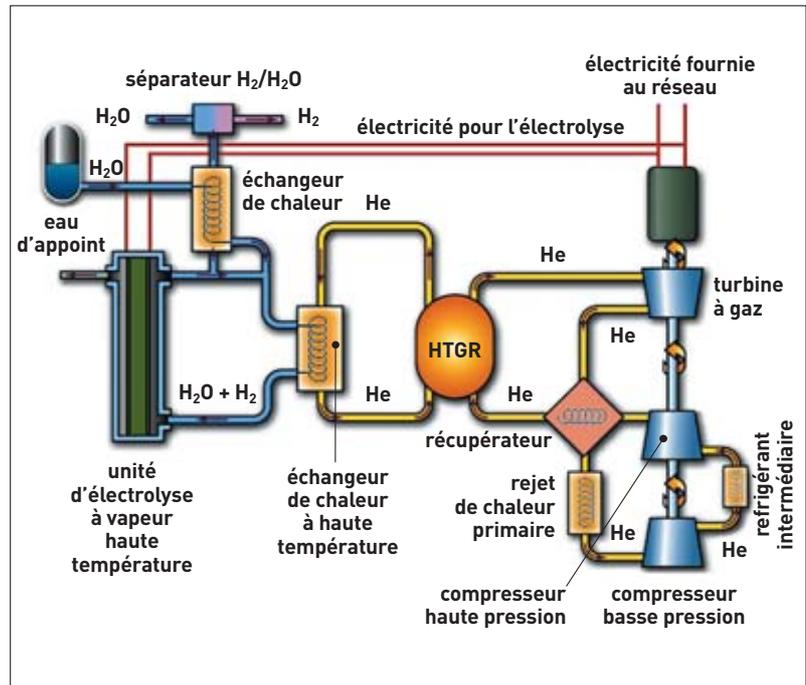


Figure 2. Schéma de couplage d'un électrolyseur haute température avec un réacteur nucléaire de type HTGR (High-temperature gas-cooled reactor).

Apparaissent alors deux types de fonctionnement que deux exemples de projets aujourd'hui envisagés permettent d'illustrer.

Allothermique ou autothermique

Le premier consiste à produire de l'hydrogène en associant un réacteur nucléaire haute température de nouvelle génération à un EHT (figure 2). Dans ce cas, la chaleur et l'électricité sont fournis directement par le réacteur. L'EHT reçoit alors de la chaleur à haute température (800 – 900 °C). Le fonctionnement est dit **allothermique**.

Le second exemple repose sur l'alimentation de l'EHT simplement en vapeur d'eau par une source géothermique et en électricité à partir d'un barrage hydroélectrique, par exemple. La vapeur entre dans l'électrolyseur à une température inférieure à sa température de fonctionnement (chaleur à basse température) et est réchauffée grâce à l'énergie dissipée par effet Joule (d'origine électrique donc) dans le cœur de l'électrolyseur : c'est le fonctionnement **autothermique**.

Le fonctionnement allothermique présente l'avantage d'utiliser une plus grande quantité d'énergie sous forme de chaleur (énergie peu chère). Mais la production est environ deux fois inférieure à celle du fonctionnement autothermique. De plus, ce dernier ne nécessite pas (ou très peu) de couplage avec une source de chaleur, ce qui simplifie les installations.

Si donc la forte avancée des recherches sur les piles SOFC ouvre à l'électrolyseur haute température de nouvelles perspectives pour la production massive d'hydrogène sans émission de gaz à effet de serre, des gains importants en coûts de fabrication sont encore nécessaires pour rendre le procédé rentable. Sa faisabilité à grande échelle, ainsi que le couplage à une source de chaleur haute température restent, d'autre part, à démontrer.

> **Damien Gallet et Romain Grastien**
 Direction de l'énergie nucléaire
 CEA centre de Valrhô-Pierrelatte

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).

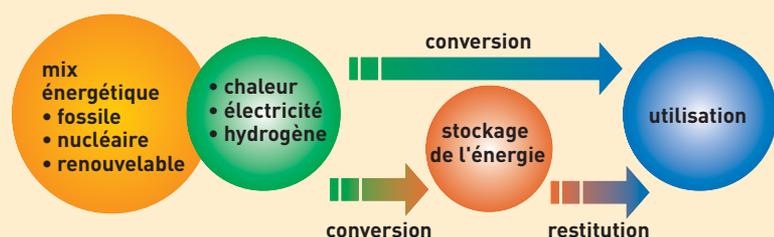


Figure 1. Le schéma énergétique.

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.

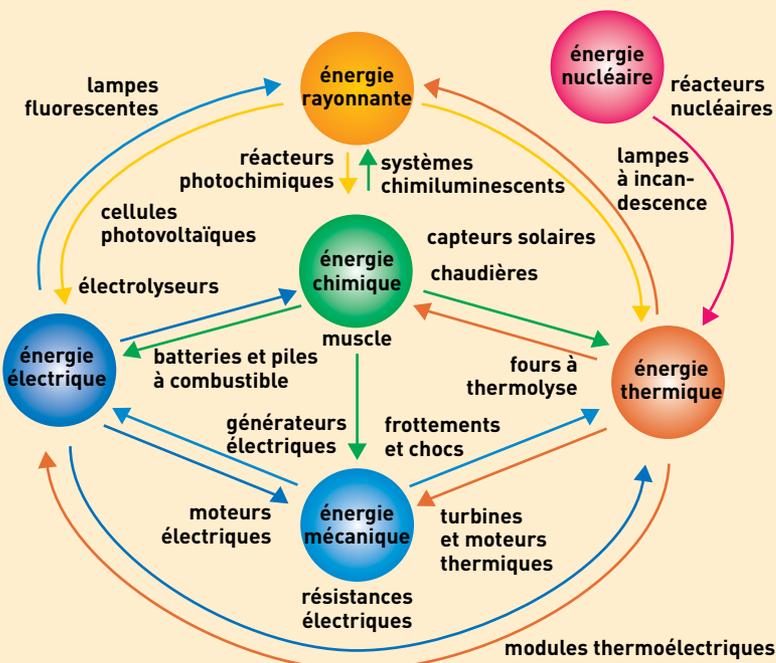
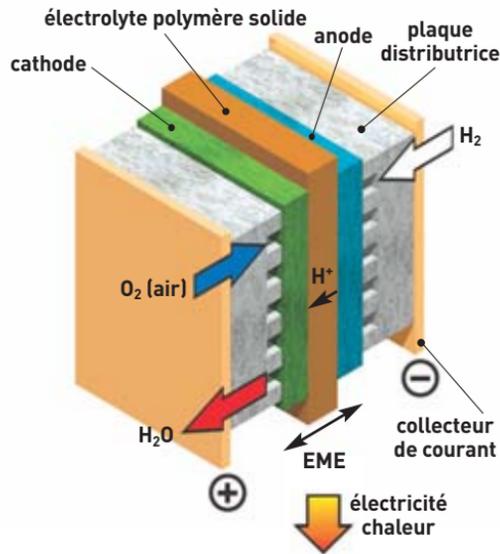


Figure 2. Conversions des six principales formes d'énergie et quelques exemples de convertisseurs d'énergie.

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

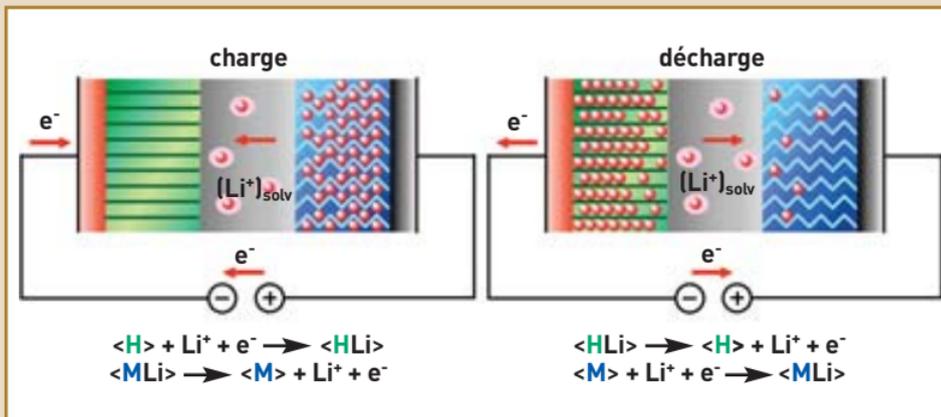
solution de potasse concentrée, a permis d'atteindre une densité d'énergie massique de 70 à 80 Wh/kg. La seconde filière avait déjà fait l'objet de travaux vers la fin des années soixante-dix, dans la perspective de trouver des couples électrochimiques présentant de meilleures performances que les accumulateurs 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.