Technologies vertes pour l'énergie : défi des piles à combustible et batteries au lithium*

Michel CASSIR**

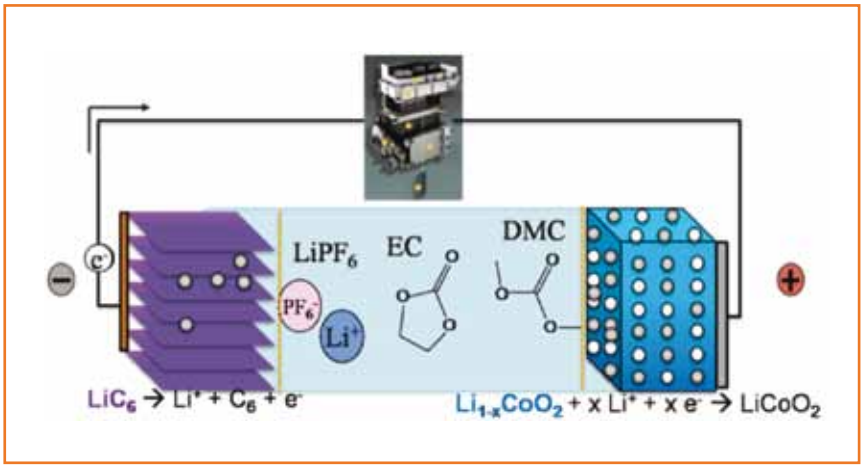

Figure 1 - Batterie lithium-ion et ses deux électrodes : positive (oxyde de cobalt), où ont lieu la réduction et l'insertion de Li^+, négative (graphite), siège de l'oxydation et de la désinsertion de Li^+ . Électrolyte : sel de lithium ($LiPF_6$) dissous dans des solvants organiques (carbonate d'éthylène, carbonate de diméthyle).

Les technologies « vertes » n'existent pas à proprement parler, car tout système énergétique implique des contaminations, même avec des technologies réputées non polluantes comme l'extraction du combustible nucléaire, la fabrication de panneaux solaires, de batteries, d'éoliennes... Cette notion est cependant essentielle pour concevoir des procédés avec une vision globale du respect de l'environnement. Les technologies dites « vertes » sont très variées puisqu'elles englobent à la fois des sources d'énergie renouvelables (hydroélectricité, géothermie, biomasse, soleil, vent, océans...) et des dispositifs innovants de grande efficacité énergétique. Nous nous limiterons au stockage électrochimique et aux procédés permettant de transformer l'énergie chimique en énergie électrique : batteries au lithium *(figure 1)* et piles à combustible (PAC), appelées aussi « piles à hydrogène », utilisées notamment pour les véhicules.

1 • Gaz à effet de serre

L'intervention croissante des sociétés humaines sur les écosystèmes depuis 1850 s'est traduite par une production de dioxyde de carbone (CO_2) de l'ordre de 200 Gt (gigatonnes ou 10^9 tonnes). Selon Paul Crutzen, Prix Nobel de chimie 1995, nous vivons à l'ère de l'Anthropocène où l'influence humaine est prédominante sur le système terrestre naturel. La concentration actuelle de CO_2 est de 400 ppm alors qu'elle n'était que de 285 ppm à l'ère pré-industrielle. Son niveau augmente régulièrement : plus de 2 ppm/an actuellement. Pour éviter l'effet nocif de ce gaz à effet de serre provoquant le réchauffement de la planète, il faudrait en abaisser la concentration à 350 ppm et réduire de 85 % son émission d'ici 2050. Par ailleurs, l'augmentation de la population et l'émergence de grands acteurs de la consommation d'énergie (Chine, Inde, Brésil) font de la maîtrise des gaz à effet de serre un défi majeur, exigeant des efforts considérables. Le *Plan d'Action Européen en matière de sécurité et solidarité énergétiques* projette de « décarboner » la production d'électricité à plus de 80 % d'ici 2050. Cette politique sous-tend une baisse des émissions de CO_2 et la nécessité de capter et stocker ce gaz, voire de le retransformer en combustible.

2 • Mobilité électrique

Le monde du véhicule électrique est en pleine mutation. D'une part, il existe déjà dans le monde des flottes d'automobiles fonctionnant à l'aide de batteries au lithium (à l'échelle du marché) ou de piles à combustible (plutôt au niveau de la démonstration ou de niches). D'autre part, les dispositifs sont en pleine évolution et tendent à montrer que cette voie est vraiment crédible sur le plan sociétal et industriel. En France, le véhicule tout électrique fonctionnant avec des batteries Li-ion (Renault) ou Li-polymère (Bolloré) est devenu une réalité commerciale. Cependant,

des progrès significatifs sont encore attendus. En cela, une électrode positive à plus haut potentiel, supérieur à 4,7 V (de nombreux travaux tendent à montrer que cette voie est très fertile) doit se développer dans un proche avenir, mais cette technologie permettant de fournir plus d'énergie spécifique (énergie/masse) nécessite un électrolyte adapté à ces conditions. Cet aspect est primordial et requiert des efforts redoublés car il y a peu de spécialistes travaillant sur les électrolytes de façon systématique, en France et ailleurs dans le monde. On peut envisager de nouvelles formulations et des natures très différentes d'électrolytes, par exemple les liquides ioniques (qui permettent d'élargir encore le domaine d'utilisation en potentiel) ou les électrolytes solides (susceptibles d'être plus stables et d'éviter les fuites inhérentes aux liquides). Pour l'électrode négative, le carbone pourrait être substitué par des matériaux à haute capacité, comme le silicium (ou d'autres matériaux composites) dont la capacité est dix fois plus importante. La technologie Li-polymère présente un intérêt spécifique, exploité par exemple dans les voitures « Autolib' » en location à Paris ; elle permet une meilleure résistance à la surcharge, mais est aussi plus chère et la densité énergétique qu'elle assure est plus faible. À l'avenir devraient bientôt surgir sur le marché de nouvelles batteries Li-air, Li-S ou Li-Se, plus efficaces énergétiquement. Des progrès seront également effectués dans la récupération du lithium et l'utilisation de ressources naturelles pour fabriquer les électrolytes et les électrodes. Cependant, aucune technologie ne sera la panacée et la solution résidera plutôt dans la variété en raison, non seulement des performances et de la durée de charge, mais aussi des ressources en matières premières et des besoins en transport (parcours, contexte géographique, économique, politique…). La commercialisation de véhicules à PAC utilisant des membranes échangeuses de proton, dites « PEMFC », plus chères mais plus flexibles en autonomie et en vitesse, pourrait être envisagée à l'horizon 2015-2017, selon les constructeurs. Il est aujourd'hui nécessaire d'exploiter toutes ces voies afin d'établir l'état des lieux dans 10 ans, lorsque les batteries et les piles à combustible auront évolué et répondront à des usages spécifiques. Par sa souplesse d'utilisation (longueur des trajets, demandes de puissance), la solution hybride est souhaitable, car elle peut combiner différentes options : batterie, PAC, moteur à combustion interne, supercapacité.

Figure 2 - Usine de traitement des eaux usées à base d'un système de pile à combustible à carbonates fondus de 2,8 MW (DFC 3000, Fuel Cell Energy aux États-Unis) pour la production d'énergie « propre ».

Figure 3 - La plus grande installation mondiale pour fabriquer des piles à combustible à carbonates fondus : 100 MW/an – POSCO Power en Corée du Sud.

3 • Cogénération

Il existe deux familles de piles à combustible haute température : à oxyde solide (« SOFC » en anglais) ou à carbonates fondus (« MCFC »). Leurs températures élevées permettent de s'affranchir de catalyseurs coûteux (le platine pour les « PEMFC ») et de fournir électricité et chaleur avec des rendements élevés. Les SOFC dites « tout solide », compactes et modulaires, apparaissent idéales, mais leur température trop élevée (> 750°C) nécessite l'emploi de matériaux onéreux. Des recherches actuelles sur des matériaux moins chers et plus efficaces tendent à en abaisser la température. En ce sens, l'apport des nanotechnologies, exaltant les réactions aux électrodes par des couches ultra-minces actives (< 1 µm), laisse espérer de rapides progrès. Les MCFC, quant à elles, fonctionnent à 650°C, température appropriée pour utiliser des combustibles variés, comme la biomasse, transformés en hydrogène par reformage. La corrosivité des carbonates fondus étant mieux maîtrisée, cette technologie tend à se développer. Des dispositifs allant de 300 kW à quelques MW sont en fonctionnement. Leur durée de vie est de 35 000 h avec un rendement électrique de 55 % et un rendement global de 85 % en tenant compte de la production de chaleur (cogénération). Des systèmes MCFC, conçus par la compagnie *Fuel Cell Energy* aux États-Unis, opèrent déjà dans des hôpitaux, industries, universités et usines de traitement des eaux usées *(figures 2 et 3)*. Les systèmes à carbonates fondus sont aussi envisagés pour capter le CO_2, voire pour le transformer en

combustibles comme le monoxyde de carbone ou le méthane. Si ce dernier procédé s'avérait efficace, les technologies vertes pourraient vivre une véritable « révolution ».

4 • Quelques mots de conclusion

Pour conclure, il est indéniable que les technologies « vertes », couvrant ici le domaine spécifique des batteries et des piles à combustible, feront partie du bouquet énergétique de demain. Il reste cependant du chemin à parcourir pour optimiser ces systèmes et les rendre plus propres et plus compétitifs, mais ils sont d'ores et déjà sur le terrain de la commercialisation. Il faudra un double effort de recherche de pointe et de mise en œuvre de dispositifs pilotes pour accompagner le développement industriel et répondre aux nouveaux besoins énergétiques. La formation d'ingénieur est une étape importante sur la voie de l'innovation et de la recherche appliquée, elle est au cœur des défis énergétiques et des problèmes sociétaux qui les sous-tendent. De nouveaux métiers peuvent poindre et répondre à l'atonie actuelle de la croissance industrielle ; ils reposent en bonne partie sur l'esprit d'innovation de nos ingénieurs.

*** Extrait révisé et complété du livre « Le développement durable à découvert » (édité par le CNRS), chapitre « Les piles à combustible et les batteries : des technologies vertes pour l'énergie ? ».**

**** Directeur du LECIME** (ENSCP) : Laboratoire d'électrochimie, chimie des interfaces et modélisation pour l'énergie.**

Glossaire

- ***Pile à combustible (PAC)***

Dispositif électrochimique permettant la conversion d'énergie chimique en énergie électrique. Contrairement aux batteries, la production est continue tant qu'il y a du combustible (hydrogène, ou tout combustible transformable en hydrogène).

- ***Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (sigle anglais : PEMFC)***

Cette pile, appelée aussi pile à combustible à membrane polymère, fonctionne à basse température, généralement inférieure à 100°C, et requiert du platine comme catalyseur aux électrodes. Le combustible peut être directement l'hydrogène. C'est le système le plus développé et dont la commercialisation a démarré.

- ***Pile à combustible à oxyde solide***

Cette pile, dont l'électrolyte est un oxyde solide, fonctionne à haute température (750-850°C). C'est le seul exemple de pile à combustible « tout solide » (facilement modulable). Des combustibles très variés peuvent être utilisés (gaz naturel, hydrocarbures, biomasse…) et transformés en hydrogène par reformage. Des recherches sont encore nécessaires pour son entrée sur le marché.

- ***Pile à combustible à carbonates fondus***

Cette pile possède un électrolyte constitué par un mélange de carbonates alcalins fondus. Elle opère à 650°C, température idéale pour transformer par reformage des combustibles divers (hydrocarbures, biomasse…) en hydrogène. Cette technologie est mature et l'entrée sur des marchés de niche est en cours.

- ***Batterie au lithium***

Dispositif électrochimique permettant la conversion d'énergie chimique en énergie électrique. Il s'agit d'un accumulateur généralement rechargeable dont les réactions aux électrodes reposent sur l'élément lithium.

- ***Batterie lithium-ion***

C'est une batterie dont le lithium reste à l'état ionique grâce à l'utilisation d'un composé d'insertion, aussi bien à l'électrode négative (généralement en graphite) qu'à l'électrode positive (dioxyde de cobalt, phosphate de fer). C'est la batterie au lithium la plus avancée sur le plan de l'intégration dans un véhicule électrique et du potentiel de développement.

- ***Batterie lithium-polymère***

Variante de la batterie lithium-ion où l'électrolyte est un polymère sans solvant organique. Elle est plus sûre bien que délivrant moins d'énergie. À l'état commercial : voitures en location Velib' à Paris.

- ***Batterie lithium-air***

Elle met en œuvre le couple lithium-oxygène et offre une densité énergétique beaucoup plus élevée que les batteries lithium-ion. Des recherches sont encore nécessaires pour atteindre la maturité technologique.

- ***Anthropocène***

Terme créé et utilisé par certains scientifiques pour désigner une époque géologique qui aurait débuté avec la révolution industrielle, période à partir de laquelle l'influence de l'Homme sur le système terrestre serait devenue prédominante. ■