

*Séance du 23 octobre 2023***Deux sources d'énergie d'actualité : hydrogène et batteries****Jean SARRAZIN**

Directeur honoraire de l'école nationale supérieure de chimie de Montpellier

MOTS CLÉS

Consommation d'énergie, émissions de dioxyde de carbone, électrochimie, électrolyse de l'eau, hydrogène, accumulateur, batteries lithium-ion, véhicules électriques.

RÉSUMÉ

L'Organisation de Nations Unies et l'Union Européenne ont décidé une réduction des émissions de gaz à effet de serre avec une stratégie d'accroissement de l'utilisation d'énergie électrique. Hydrogène et batteries sont parties prenantes de ce processus. Après la présentation de données sur la consommation d'énergie, la production et la consommation d'électricité, l'article expose quelques concepts d'électrochimie. Les différents procédés d'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène sont décrits, ainsi que les méthodes de stockage et de transport. Le fonctionnement des accumulateurs lithium-ion est présenté, ainsi que l'évolution des recherches qui ont conduit à leur découverte. Enfin, le transport routier fait l'objet d'une ébauche de comparaison entre l'utilisation de batteries et de celle de la pile à combustible à hydrogène.

L'actualité : réchauffement climatique et gaz à effet de serre

La lutte contre le réchauffement climatique passe par une diminution des émissions de gaz à effet de serre, en particulier de celles de dioxyde de carbone. Or, le passage progressif depuis le début de l'ère industrielle à des intrants de moins en moins carbonés (charbon, puis pétrole puis gaz naturel) n'a pas suffi à compenser l'augmentation de l'activité dans de nombreux secteurs consommateurs d'énergie et les énergies fossiles représentaient encore, en 2022, 82% de la consommation mondiale d'énergie primaire. Cette dernière a été multipliée par 3,5 de 1965 à 2015, et l'extrapolation de cette évolution laisse prévoir une augmentation d'un facteur 1,5 d'ici le milieu de XXI^e siècle.

Le processus politique entamé par les « Conférences des Nations Unies sur le climat et le développement » (notamment à Rio 1992 avec l'éclosion du concept de développement durable issu du « rapport Brundtland »¹ de mars 1987 et à Johannesburg 2002) s'est poursuivi dans le cadre de la « Convention Cadre des Nations Unies sur les changements climatiques » avec les réunions annuelles des parties signataires (COP). « L'accord de Paris »², issu de la COP 21 en 2015, a fixé un objectif de limitation à 1,5°C de l'augmentation de la température par rapport à l'ère préindustrielle. Plus récemment, en 2021, avec la « loi européenne sur le climat »³ l'Union Européenne (UE) et ses États membres se sont engagés à réduire, d'ici à 2030, d'au moins 55% par rapport à leurs niveaux de 1990, leurs émissions nettes de gaz à effet de serre (FIT 55).

Ces exigences conduisent à accroître l'utilisation d'énergie électrique, à développer des procédés de meilleure efficacité énergétique et des technologies de stockage de

l'énergie (notamment électrique), à exploiter des énergies renouvelablesⁱ (solaire, éolienne, marine, hydraulique, géothermique, voire biomasse...) et à mettre au point des réseaux intelligents.

Hydrogène⁴ et batteries sont parties prenantes de ce processus. Ce sont des sources d'énergie pour l'utilisateur final. Elles sont généralement qualifiées de sources secondaires, les sources primaires étant le charbon, les hydrocarbures fossiles, le soleil, le vent... Elles présentent l'avantage et l'utilité de pouvoir stocker de l'énergie, sous forme chimique pour l'un et électrochimique pour l'autre, et de la mettre à la disposition de l'utilisateur à sa demande, en remédiant au caractère intermittent de la production primaire éolienne ou photovoltaïque notamment.

Données sur la consommation d'énergie et les émissions de dioxyde de carbone^{5,6,7}

Consommation d'énergie primaire

La consommation mondiale d'énergie primaire a cru assez régulièrementⁱⁱ au cours du temps. Elle est passée de 155 exajoules en 1965 à 528 exajoules en 2012 puis à 604 exajoules en 2022. L'examen de la décennie 2012-2022 montre qu'alors que la consommation mondiale a cru de 16%, celles de l'Europe, de l'Union Européenne, de l'Allemagne ou de la France ont au contraire diminué, respectivement de 8,5%, 7,9%, 9,2% et 19,2%.

Par ailleurs, la répartition entre les sources de cette énergie primaire en 2022 est donnée dans le tableau 1. Trois différences notables entre les situations française et allemande apparaissent à la lecture de ce tableau : la part d'énergie fossile carbonée s'élève à 77% en Allemagne et à 53% en France ; l'énergie nucléaire est importante en France et pratiquement absente en Allemagne ; l'Allemagne est en avance en matière d'énergie renouvelable.

%	pétrole	gaz	charbon	nucléaire	hydro	renouvelable
Monde	32	23	27	4	7	20
UE	38	21	12	9	5	15
Allemagne	35	23	19	2	1	20
France	35	16	2	32	5	10

Tableau 1 : répartition des sources d'énergie primaire en 2022.

Émissions de dioxyde de carbone

Les émissions de dioxyde de carbone (tableau 2) sont évidemment corrélées à la consommation d'énergies primaires carbonées. De 1990 à 2022, les émissions mondiales ont augmenté de 64%, principalement sous l'effet du développement économique de l'Asie-Pacifique et tout particulièrement de celui de la Chine, alors que les émissions de l'UE ont décru de 27%.

ⁱ Énergie dont le renouvellement naturel est au moins aussi rapide que sa consommation (inépuisable à l'échelle humaine).

ⁱⁱ Un point singulier est observé pour les données énergétiques en 2020, correspondant à la crise du covid.

Millions de tonnes	Monde	Asie-Pacifique	Chine	UE	Allemagne	France
1990	23 881	5828	2521	3908	1028	380
2022	39 315	20 050	11876	2822	652	277
Variation	+ 64 %	+ 244 %	+ 371 %	- 27 %	- 39 %	- 27 %

Tableau 2 : évolution des émissions de dioxyde de carbone de 1990 à 2022.

Usages finaux de l'énergie dans l'Union Européenne

La consommation d'énergie finale peut être répartie entre quatre grands secteurs d'activité : l'industrie, le transport, le résidentiel (les ménages) et l'activité de commerce et de service (tableau 3). Si les données relatives à l'UE, à l'Allemagne et à la France sur la répartition entre ces secteurs d'activité montrent une similitude, on note cependant une moindre consommation dans l'industrie en France.

%	industrie	transport	ménages	Comm. & serv.
UE	27	30	14	29
Allemagne	28	27	15	30
France	20	32	16	32

Tableau 3 : répartition des usages finaux de l'énergie en 2021

Le chauffage et l'eau chaude interviennent respectivement pour 64% et 15% dans la consommation des ménages.

Production et consommation de l'électricité

La production d'électricité dans le monde, passant de 9 886 TWh en 1985 à 29 165 TWh en 2022 a pratiquement été multipliée par 3 entre ces deux dates. Comme le montre le tableau 4, 61% de l'électricité mondiale est produite à partir de ressources fossiles avec une part importante de charbon. La production allemande se caractérise par des parts importantes de sources renouvelables (41%) et de charbon (32%). En France, l'essentiel de la production est nucléaire (63%) et les sources renouvelables interviennent pour 14%.

%	Product. TWh	charbon	gaz nat.	hydro	nucléaire	Renouvelable	pétrole	autre
Monde	29 165	35	23	15	9	14	3	1
Allemagne	577	31	14	3	6	41	1	4
France	468	1	1R0	10	63	14	0	2

Tableau 4 : production d'électricité et répartition par source en 2022

La répartition de la consommation d'électricité entre les secteurs d'activité cités ci-dessus met en évidence la faible proportion que représente cette forme d'énergie dans les transports (tableau 5) : environ 2%. En outre, l'essentiel de cette électricité correspond au transport ferroviaire (environ 90%). L'énergie électrique utilisée dans le transport routier est de l'ordre de 0,2% de l'énergie du secteur des transports.

	UE	Allemagne	France
Énergie transports (GWh)	3 364 711	654 834	525 832
Électricité transports (GWh)	58 948	11 605	10 081
Ratio (%)	1,75	1,77	1,91

Tableau 5 : consommation d'énergie finale dans les transports en 2019.

Un peu d'électrochimie⁸

Thermodynamique

La différence de potentiel aux bornes d'une cellule galvanique, dispositif constitué de deux métaux M_1 et M_2 plongés dans des solutions S_1 d'ions M_1^{z1+} et S_2 d'ions M_2^{z2+} trouve son origine dans l'existence de différences de potentiel ϕ (non mesurables) aux interfaces des différentes phases (Figure 1). Ceci est dû à l'existence d'équilibres entre ces phases pour les espèces chargées, sous l'influence de l'environnement chimique et du potentiel électrique.

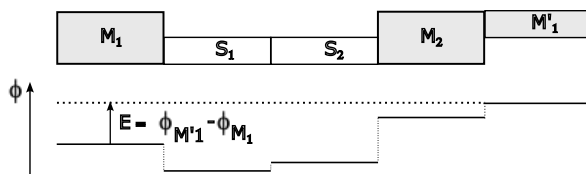


Figure 1 : localisation spatiale des différences de potentiel aux bornes d'une cellule galvanique

Les demi-cellules galvaniques ont été caractérisées par rapport à une même demi-cellule : l'électrode à hydrogène. La détermination des forces électromotrices correspondantes permet de définir le potentiel d'électrode relatif. Celui-ci est caractéristique d'un couple d'espèces d'un même élément chimique capables d'échanger des électrons. Le concept a été étendu à des couples qui ne peuvent pas être mis en œuvre dans des demi-piles. Les couples rédox sont caractérisés par un potentiel d'oxydoréduction. Le tableau 6 en donne quelques exemples de valeurs de potentiel lorsque toutes les espèces qui interviennent dans la demi-équation électronique sont dans les conditions standard. Plus E° est élevé plus le pouvoir oxydant de l'oxydant du couple est fort, plus E° est faible plus le pouvoir réducteur du réducteur du couple est fort.

Couple Ox/R	E° (V)	Couple Ox/R	E° (V)
$\text{NiO}_2(\text{s}) / \text{Ni}^{2+}$	2,0	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	- 0,25
Au^+ / Au	1,69	$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	- 0,40
$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	1,23	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	- 0,80
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,34	Li^+ / Li	- 3,04
H^+ / H_2	0	Na^+ / Na	- 3,09

Tableau 6 : potentiel standard de quelques couples rédox

Aspect cinétique des réactions électrochimiques

Lorsque l'on impose à une électrode un potentiel différent de son potentiel d'équilibre le système évolue : un courant traverse l'électrode. Si le potentiel imposé est supérieur au potentiel d'équilibre, il se produit une oxydation (Figure 2). Inversement, si le potentiel imposé est inférieur au potentiel d'équilibre il se produit une réduction. La vitesse de cette réaction électrochimique est mesurée par l'intensité du courant et la courbe qui représente l'intensité en fonction du potentiel est caractéristique du système. Pour obtenir une intensité donnée, il faut imposer une surtension, notée η . Elle correspond à l'énergie qu'il faut

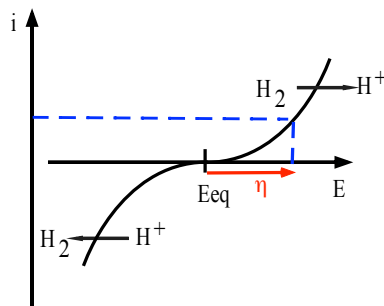


Figure 2 : courbe intensité / potentiel d'une électrode à hydrogène

fournir pour activer la réaction à une vitesse donnée. La surtension est dite anodique si la réaction est une oxydation (et l'intensité est alors conventionnellement comptée positive) et cathodique s'il s'agit d'une réduction (intensité conventionnellement négative).

Fonctionnement d'une cellule galvanique

Soit une cellule galvanique constituée de 2 électrodes et d'un électrolyte impliquant deux couples redox Ox_1/R_1 et Ox_2/R_2 . Chaque électrode a sa caractéristique courant tension et la différence de potentiel mesurée est égale à la différence des potentiels d'équilibre (Figure 3a). Si à l'aide d'un générateur on impose une différence de potentiel U supérieure à la différence des potentiels d'équilibre, la cellule est traversée par un

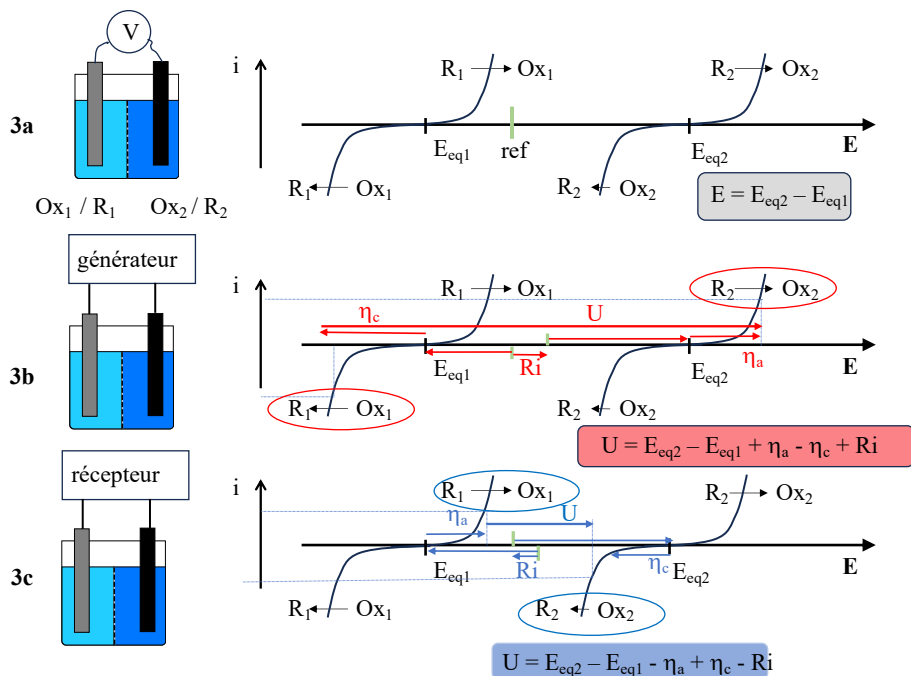


Figure 3 : fonctionnements d'une cellule galvanique

courant électrique (Figure 3b). Cette configuration correspond à la charge d'un accumulateur et à une électrolyse. U contient un terme thermodynamique, des termes cinétiques et un terme ohmique lié ici à la résistance de l'électrolyte. Si à l'inverse un récepteur est branché aux bornes de la cellule la différence de potentiel observé U correspond à une oxydation à la borne négative 1 et une réduction à la borne positive 2 (Figure 3c). Cette configuration correspond au cas de la décharge d'un accumulateur et au fonctionnement d'une pile à combustible. U comporte un terme thermodynamique, des termes cinétiques et un terme ohmique.

Dans toutes les applications, il convient de minimiser la résistance électrique de la cellule, et par ailleurs d'utiliser des systèmes présentant de faibles surtensions $\square$. La nature du matériau d'électrode a une importance fondamentale sur la cinétique de la réaction électrochimique à sa surface. Par exemple dans l'électrolyse de l'eau à pH= 0 (Figure 4) pour la réduction de H^+ en H_2 sur électrode de platine la surtension $\square_c$ de

dégagement d'hydrogène est très faible. Elle est d'environ - 0,4 volts sur fer, - 0,8 volts sur zinc et - 1,2 volts sur mercure. À l'anode on n'observe pas de dégagement d'oxygène notable tant que le potentiel d'électrode n'atteint pas une valeur de l'ordre de 1,7 volts et la recherche de matériaux d'électrode à plus faible surtension anodique est toujours d'actualité.

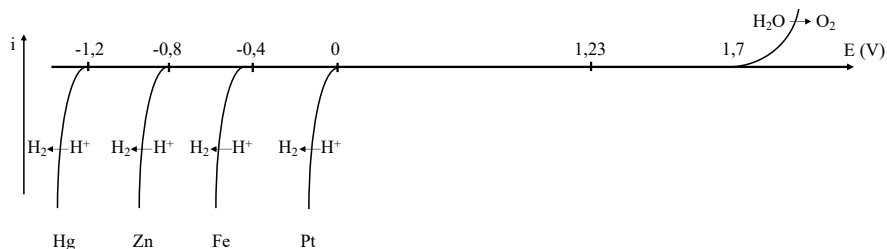


Figure 4 : influence de la nature de l'électrode sur la cinétique électrochimique.

Le rendement énergétique d'un cycle charge / décharge d'un accumulateur est fonction du rapport de la tension obtenue à la décharge à celle utilisée à la charge ; il est donc sensible à la cinétique des réactions aux interfaces et à la résistance électrique du système. La puissance accessible étant proportionnelle à U , elle est d'autant plus grande que la différence de potentiel d'équilibre est plus grande.

L'hydrogène

L'élément hydrogène H porte le numéro 1 dans la classification périodique des éléments et l'atome d'hydrogène est le plus petit des atomes. Il est présent dans la nature en quantité abondante dans l'eau, les hydrocarbures fossiles, la biomasse... On observe également la présence d'hydrogène H_2 à l'état naturel ; sa recherche fait l'objet de travaux pour son exploitation éventuelle⁹. La méthode actuelle de production industrielle de l'hydrogène H_2 est le vaporéformage du méthane et le procédé émet du dioxyde de carbone. L'électrolyse de l'eau est une technique qui permet l'obtention d'hydrogène décarboné avec la transition écologique et énergétique.

L'hydrogène est un gaz incolore, inodore... Cependant, la littérature évoque, dans un raccourci sémantique, différentes couleurs de l'hydrogène¹⁰. Cette palette de couleur vise à qualifier le mode de fabrication et porte une attention particulière aux conséquences environnementales de cette préparation. Quatre couleurs sont attribuées à l'hydrogène produit par électrolyse selon l'origine de l'électricité mise en œuvre : vert pour les énergies renouvelables, rose pour le nucléaire, jaune pour le mix énergétique et violet pour la combinaison électricité / chaleur issues du nucléaire.

Technologies d'électrolyse de l'eau¹¹

L'eau peut être électrolysée à l'état liquide ou sous forme de vapeur, l'électrolyse s'effectuant à haute température dans ce dernier cas. Les cellules d'électrolyse comportent toujours deux électrodes, conductrices électroniques, l'une produisant de l'oxygène et l'autre de l'hydrogène, et un électrolyte conducteur ionique. Elles peuvent être classées en fonction de la nature de l'électrolyte.

Dans « l'électrolyse alcaline », une solution de potasse est électrolysée à des températures de 60 à 90 °C, la cathode est en nickel, l'anode est composée d'oxydes de nickel, fer ou cobalt, la mobilité ionique dans l'électrolyte est assurée par les ions

hydroxyde OH^- . Son rendement est de de l'ordre de 60 à 70%. Cette technologie est éprouvée (TRLⁱⁱⁱ 9) et commercialisée depuis des années.

Dans « l'électrolyse à membrane cationique »¹², l'électrolyte est un film polymère dont la macromolécule comporte des groupements négatifs tels des sulfonates $-\text{SO}_3^-$. La neutralité électrique du matériau est assurée par des protons H^+ qui, contrairement aux anions fixés sur la chaîne polymère, sont mobiles et assurent la conductivité ionique. La cathode est en nickel, l'anode est composée d'oxydes de titane de zirconium et d'iridium. Opérant de 60 à 90 °C, cette technologie présente des rendements de 60 à 80% et commence à être commercialisée (TRL 8-9).

Dans « l'électrolyse à membrane anionique », des groupes cationiques tels qu'un ammonium quaternaire $-\text{NR}_3^+$ sont greffés sur le polymère de l'électrolyte et la conductivité est assurée par les ions hydroxyde OH^- . Moins avancée que celle à membrane cationique (TRL 3-4) cette technologie sort actuellement du laboratoire. Son promoteur en France annonce des rendements de l'ordre de 85% qu'il espère porter à 90% en quelques années.

Les électrolyses à haute température¹³ (400°C à 800°C) font appel à des électrolytes solides, oxydes dans lesquels la conduction ionique peut être assurée par les protons (électrolyse à oxyde solide protonique) ou les ions oxyde O^{2-} (électrolyse à oxyde solide anionique). Les deux promettent des rendements supérieurs à ceux obtenus à basse température ; la première est moins avancée (TRL 3-4, stade laboratoire) ; la seconde en est au stade de la démonstration (TRL 5-6).

Cette dernière peut être illustrée par le projet conduit par la société GENVIA, créée en 2021 et qui a installé à Béziers un atelier pilote pour développer une technologie issue du CEA après une quinzaine d'années de travaux et objet d'une quarantaine de brevets. Après une phase de démonstration, GENVIA vise la construction d'une « gigafactory » à Béziers avec l'objectif annoncé d'atteindre 1 GW de production d'hydrogène par ses électrolyseurs (avec les systèmes associés) en 2030. Le système est annoncé réversible, pouvant fonctionner en électrolyseur pour produire de l'hydrogène et en pile à combustible pour produire de l'électricité. Le rendement d'un cycle est inférieur à celui des batteries Li-ion (50%), mais pourrait trouver une place dans le stockage massif et de longue durée. Par ailleurs, co-électrolyser de la vapeur d'eau et du CO_2 produit du syngas, mélange de H_2 et de CO pouvant être transformé en différentes molécules de synthèse (CH_4 , méthanol...). GENVIA se veut un outil pour la décarbonation d'industrie et s'intéresse à deux marchés. D'une part la fourniture d'hydrogène à des secteurs d'activité consommateurs d'énergie et opérant à haute température (industrie métallurgique, cimentiers, chimie...) et d'autre part à la valorisation du CO_2 industriel par transformation en carburant de synthèse.

Stockage et transport de l'hydrogène¹⁴

Le stockage et le transport de l'hydrogène peuvent être effectués sous plusieurs formes, en fonction de son utilisation future. Il peut être réalisé par des moyens physiques (compression, liquéfaction) ou par combinaison avec une autre substance.

La compression à température ordinaire est privilégiée pour l'utilisation dans le secteur des transports (véhicules à pile à combustible à hydrogène). L'alimentation des stations de distribution se fait par camion transportant des bouteilles d'hydrogène (en acier pour une pression de 200 bars, en composite au-delà). Deux normes ont été définies

ⁱⁱⁱ Technology Readiness Level : mesure de 0 à 9 du niveau de maturité d'une technologie

pour les véhicules à pile à combustible : 350 bars et 700 bars. Cela nécessite de disposer de technologies (compresseurs, vannes...) permettant de travailler à de telles pressions (le remplissage en temps raisonnable de réservoirs à 700 bars implique en effet des pressions supérieures — jusqu'à 1 000 bars). Les réservoirs sont en composite, doivent résister à ces pressions et être imperméables à ce gaz dont la molécule est petite et qui diffuse aisément dans la plupart des matériaux.

L'hydrogène gazeux peut être transporté par pipeline, en particulier pour les applications qui nécessitent un apport en continu. Cela met en œuvre des canalisations en acier et des pressions de 25 à 60 bars. Il en existe aujourd'hui environ 1 500 km en Europe (4 500 km dans le monde).

L'hydrogène a une température de liquéfaction de 20,3 K (-253,8 °C). En pratique¹⁵, l'énergie consommée pour la liquéfaction est au minimum de 30% du pouvoir énergétique de l'hydrogène. Le transport peut se faire par camion en citerne cryogénique et un camion de 40 t peut transporter jusqu'à 3,5 t d'hydrogène. C'est dans le domaine de l'aérospatial que l'hydrogène liquide est le plus utilisé.

L'hydrogène peut être stocké à l'état d'hydrure interstitiel (certains métaux ou alliages métalliques tel LaNi₅ pouvant absorber des atomes d'hydrogène) ou d'hydrures complexes tel NaAlH₄. Il peut également être adsorbé sur des charbons actifs ou des composés métallo-organiques. Il peut également être transformé par réaction chimique. Par réaction avec l'azote (procédé Haber-Bosch), il fournit de l'ammoniac NH₃, couramment utilisé comme fertilisant, et qui peut aussi être un vecteur d'énergie à utiliser comme combustible en particulier dans une pile à combustible. L'hydrogénation d'un hydrocarbure aromatique tel le toluène conduit à du méthyl-cyclohexane. Ce dernier peut être ensuite déshydrogéné avec régénération de l'hydrogène et du toluène. Cela offre des conditions de transport moins drastiques que celles du transport de l'hydrogène gazeux ou liquide. Dans tous les cas, la proportion d'hydrogène stockée par ces méthodes est faible (de l'ordre de 2 à 6%).

La pile à combustible à hydrogène¹⁶

Son principe a été découvert en 1839 mais son utilisation n'a commencé que dans les années 1960, dans le domaine spatial. Elle produit de l'électricité (et de la chaleur !) à partir d'hydrogène et d'oxygène gazeux, avec des électrodes qui utilisent du platine. Même s'il existe des applications stationnaires pour le stockage d'énergie, l'essentiel du développement vise la mobilité (*vide infra*). L'électrolyte le plus employé est une membrane échangeuse de protons (PEMFC — proton exchange membrane fuel cell), notamment la membrane Nafion mise au point très tôt par la compagnie Dupont de Nemours.

Les batteries d'accumulateurs¹⁷

Les performances d'un accumulateur sont conditionnées par les principales caractéristiques techniques suivantes :

- la tension aux bornes (liée à la différence des potentiels d'oxydoréduction des couples mis en jeu à chacune des électrodes).
- la capacité de stockage de l'énergie, quantité d'énergie (J ou Wh), ou quantité d'électricité utilisable (Ah).
- la puissance qu'elle peut délivrer, importante pour les utilisations impliquant un courant intense.

- la densité d'énergie stockée par unité de masse ou par unité de volume.
- la durée de vie, souvent exprimée en nombre de cycles charge/décharge qu'il peut subir.
- la perte de charge spontanée (auto-décharge).

De la plus ancienne aux plus récentes, les batteries courantes sont les batteries au plomb (plomb acide), les batteries alcalines (nickel-cadmium et nickel métal-hydrure) et les batteries lithium-ion. Les premières offrent des rendements 70% à 80% et une durée de vie de quelques centaines de cycles. Les batteries lithium-ion permettent de stocker davantage d'énergie par unité de masse ou de volume de batterie, leurs rendements sont supérieurs à 90% et elles peuvent subir quelques milliers de cycles.

Les accumulateurs traditionnels

L'accumulateur au plomb a été découvert par Wilhelm Josef Sinsteden en 1854, et une version commercialisable a été mise au point par Gaston Planté en 1860. La tension aux bornes est de 2V et les couples impliqués sont PbSO_4/Pb et $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$.

L'accumulateur Ni-Cd, découvert en 1899 par Waldmar Junger, présente une tension aux bornes de 1,2V et utilise les couples $\text{Ni}(\text{OOH})/\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}$. Son utilisation est aujourd'hui réservée à des usages professionnels, avec des obligations de recyclage^{iv}.

L'accumulateur nickel métal - hydrure est plus récent¹⁸, issu des travaux de l'Institut Battelle de Genève en 1967. Son fonctionnement repose sur la capacité qu'ont certains métaux ou alliages métalliques à insérer en leur sein des atomes d'hydrogène. L'alliage LaNi_5 est capable d'absorber jusqu'à 6 atomes d'hydrogène par ensemble LaNi_5 . Ces accumulateurs (1,2V) ont équipé de nombreux véhicules hybrides ; à cet effet, des modules sont constitués d'une vingtaine de cellules, et une vingtaine de ces modules sont connectés en série pour fournir une tension de l'ordre de 400V.

Les accumulateurs lithium-ion

La tension aux bornes des accumulateurs Li-ion est de 3,6 à 3,7 V.

L'électrode positive peut être constituée d'un oxyde qui présente une structure lamellaire, avec des couches formées par le réseau des ions oxydes et d'un ion métallique M^{3+} entre lesquelles se trouvent les ions Li^+ . Dans cette structure solide, les électrons sont suffisamment délocalisés pour que le matériau présente une conduction électronique et les ions lithium situés entre les deux structures peuvent se déplacer.

Principe du fonctionnement de la batterie LiCoO_2 .¹⁹

La figure 4 schématise l'état de l'accumulateur lithium cobalt oxyde au cours d'un cycle charge / décharge.

L'accumulateur déchargé est constitué d'une électrode de lithium, d'un électrolyte contenant un sel de lithium et de l'électrode positive comportant des ions Li^+ insérés dans la structure lamellaire. Lors de la charge, à la borne positive, lorsqu'un électron part dans le circuit extérieur, un ion Li^+ est éjecté pour assurer l'électroneutralité du matériau ; un ion Co^{III} est oxydé en Co^{IV} . Lorsqu'il ne reste que $(1-x) \text{Li}^+$, x ion Co^{III} ont été oxydés en Co^{IV} , ce qui compense les x charges positives qu'apportaient les ions Li^+

^{iv} En raison de la toxicité du cadmium, la directive 2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 septembre 2006 interdit la mise sur le marché des piles et accumulateurs portables comportant « plus de 0, 002 % de cadmium en poids ». Cette directive excluait cependant de l'interdiction certaines utilisations, la fiabilité et la longue durée de vie des batteries Ni-Cd étant des atouts pour des emplois pour la sécurité (tramways, voitures électriques, transport maritime et fluvial, hélicoptères et avions).

déplacées. À l'électrode négative, un ion Li^+ est réduit en lithium qui se dépose à la surface du métal. L'accumulateur est chargé lorsque l'oxyde a été vidé de ses ions Li^+ . À la décharge, on observe l'inverse de ce qui se produit à la charge, une partie de l'électrode négative se dissout et l'électrode positive se remplit d'ions lithium. À l'électrode négative le couple rédox mis en jeu est Li^+/Li . À l'électrode positive, il s'agit du couple $\text{Co}^{\text{IV}}/\text{Co}^{\text{III}}$ dans le solide.

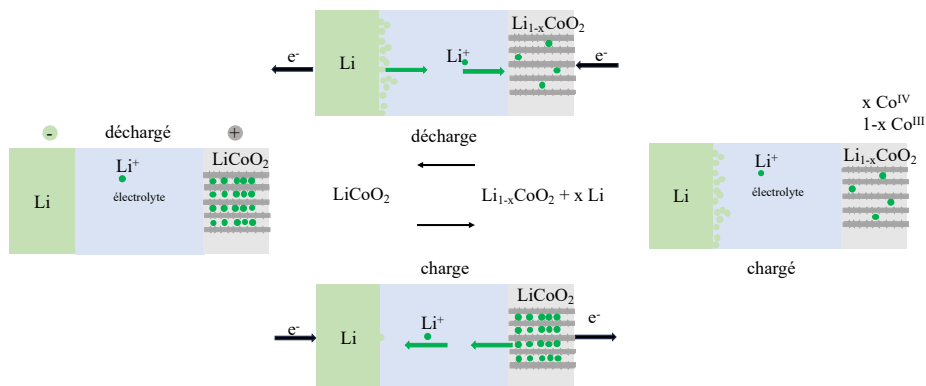


Figure 4 : représentation schématique du fonctionnement d'un accumulateur LiCoO_2 .

Une difficulté peut apparaître avec le lithium métallique : la formation de dendrites^v lors de la charge. Pour y remédier, le métal est remplacé par du « hard carbon », un graphite particulier capable d'insérer des atomes de lithium sans se déliter. À l'électrode négative (Figure 5), lors de la charge, du lithium Li s'insère dans le carbone. On peut insérer jusqu'à 1 atome de lithium pour 6 atomes de carbone. À la décharge, le carbone se vide du lithium qu'il contient et Li^+ s'intercale dans l'oxyde en abaissant de degré d'oxydation du cobalt de 4 à 3.

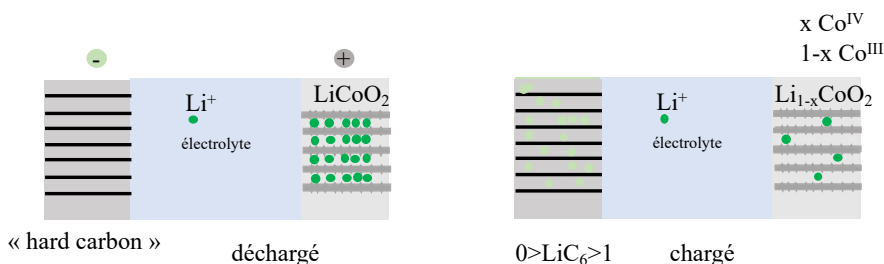


Figure 5 : représentation schématique des états d'un accumulateur LCO

Il existe d'autres accumulateurs Li-ion. Pour les accumulateurs commerciaux qui intéressent la mobilité automobile, citons LCO (lithium cobalt oxyde), NMC pour lequel Ni , Mn et Co sont présents simultanément dans l'oxyde, qui sont des oxydes lamellaires. D'autres structures sont utilisées, comme des polyanions, qui ne sont pas lamellaires mais présentent des tunnels pour la mobilité des ions lithium dans le solide. Tel est le cas de la batterie dite LFP (lithium fer phosphate).

^v Excroissances arborescentes de métal pouvant conduire à la désagrégation de l'électrode ou au court-circuit

Les batteries d'accumulateurs ont une durée de vie limitée et l'importance de leur recyclage croît avec le développement de leur utilisation. L'UE a émis récemment un nouveau règlement²⁰ qui renforce les règles de durabilité applicables aux batteries et aux déchets de batteries et régit l'ensemble du cycle de vie des batteries – de la production à la réutilisation et au recyclage.

De la chimie métallurgique aux batteries lithium – ion²¹

Le développement des batteries Li-ion est intimement corrélé à celui de la connaissance des matériaux et à l'essor de la chimie du solide. En particulier, les études sur la non-stœchiométrie des solides remettent en cause la description classique des matériaux selon des formules avec des rapports simples entre leurs constituants (exemple Fe_{1-x}O ; $x = 0,05$).

Dans les découvertes qui ont conduit à la constitution de l'électrode positive des accumulateurs Li-ion, deux congrès marquent des évolutions dans les orientations de la recherche sur ces matériaux^{22,19}

– le colloque organisé à Bordeaux en 1964 sur « les composés oxygénés des éléments de transition », avec la participation de chercheurs de différentes spécialités (chimistes minéralistes, chimistes du solide, thermodynamiciens, physiciens...). John Goodenough y a présenté une communication sur la transition structurale et électronique de VO_2 (transition métal / non-métal). Il en ressortait notamment que la structure en bandes des physiciens et la liaison chimique étaient deux approches complémentaires sur la structure atomique et électronique d'un matériau. Cela a été à l'origine de nombreuses études sur la relation structure – propriétés (notamment de conductivité) de tels matériaux solides. Avec un intense développement de la cristallographie, l'étude de matériaux lamellaires, tels certains oxydes ou sulfures (chalcogénures), a montré leur capacité à insérer des espèces chimiques dans les espaces libres qui sont présents dans leur structure, l'existence d'échanges électroniques entre des éléments de la structure et l'ion inséré, et la présence de réactions d'oxydoréduction dans le matériau.

- le congrès « fast ion transport in solids » en 1972 au cours duquel fut suggérée (par Brian C.H. Steele) l'insertion électrochimique du lithium dans TiS_2 marquait le passage de la chimie à l'électrochimie dans le chemin qui conduirait aux batteries Li-ion. Stanley Whittingham (Exxon) fut le premier à publier cette insertion électrochimique en 1976 (et le stockage d'énergie électrique que cela permettait)²³.

Peu après, en 1980, John Goodenough montre la faisabilité de la désintercalation du lithium de LiCoO_2 dans une batterie²⁴. Cette découverte ouvre la voie à la conception de batteries, cela nécessitant une réversibilité intercalation désintercalation (charge / décharge).

L'électrolyte²⁵ est aussi une partie fondamentale d'un accumulateur. Michel Armand montre en 1978 que des polyoxydes d'éthylène (POE) sont stables en présence de lithium et peuvent dissoudre des sels de lithium. Sur la base de ces travaux, les batteries développées par Bolloré (lithium-métal polymère — LMP) ont conduit à la mise sur le marché des voitures de location Bluecar fabriquées par Bolloré.

Cependant, avec une électrode négative de lithium métallique, par suite de la formation de dendrites lors de la recharge, le nombre de cycles était limité. L'intercalation chimique de lithium dans le graphite était connue dès les années 60 (le graphite permet l'intercalation d'un maximum d'un ion Li^+ pour 6 atomes de carbone). L'intercalation électrochimique a été tentée pour remédier à cet inconvénient, sans succès pour cause de délitement du matériau. Au Japon, Akira Yoshino, chercheur chez

Asahi Kasei, a trouvé un carbone satisfaisant et le procédé a évidemment été breveté²⁶. La revente des brevets à Sony a conduit à la commercialisation de ce type de batterie dès 1991 dans les appareils portables de la marque (baladeurs...).

Le prix Nobel de chimie a été attribué en 2019 à John Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino pour le développement des batteries lithium-ion.

La démonstration de la faisabilité de ce type d'accumulateur a provoqué un engouement en recherche fondamentale et de nombreuses études de cristallographie pour comprendre quelles modifications de structure entraînait l'insertion ionique, quelle taille d'ion une structure était-elle capable d'accepter... L'insertion électrochimique a ainsi permis la préparation de nouveaux matériaux.

Vers d'autres batteries...

L'approvisionnement en sodium étant plus aisé que celui en lithium, des travaux sont menés sur des batteries sodium-ion^{27,28}. En France, une batterie à base de $\text{NaV}(\text{PO}_4)_2\text{F}$ développée par la société TIAMAT, issue des travaux du réseau RS2E²⁹ et du CEA et fabriquée en France, est arrivée récemment au stade de la commercialisation. Une autre orientation vise des batteries « tout solide »³⁰.

Véhicules électriques et transport routier : batterie ou pile à combustible à hydrogène ?³¹

La figure 6 représente un véhicule électrique à batterie (BEV battery electric vehicle) et un véhicule à pile à combustible (PAC) (FCEV - fuel cell electric vehicle).

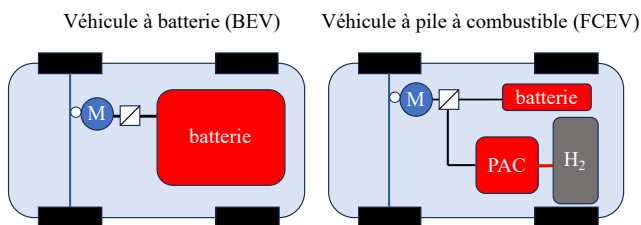


Figure 6 : quelques éléments de deux types de véhicules électriques

Le véhicule à batterie est silencieux, il a un bon rendement énergétique, il récupère l'énergie au freinage et n'émet aucun gaz. Ses limitations sont la modestie de la quantité d'énergie embarquée et le temps de recharge.

Le véhicule à pile à combustible fonctionne avec de l'hydrogène comprimé à 350 ou 700 bars et comporte une batterie de 5 à 10 fois plus petite. Il emporte environ 5 kg d'hydrogène pour 100 kg de réservoir. Ces derniers sont très encombrants et l'autonomie est encore limitée par rapport au carburant diesel. Le ravitaillement peut se faire en quelques minutes, mais cette technologie nécessite des infrastructures sous des pressions élevées (jusqu'à 1 000 bars).

Dans le cas d'un véhicule à batterie, l'utilisation de l'électricité est souvent qualifiée de semi-directe, les étapes entre la source d'énergie électrique (transport, distribution, chargeur, moteur...) étant assez peu nombreuses ; le rendement énergétique correspondant est de l'ordre de 70% (0,61 à 0,76 selon l'étude bibliographique effectuée par l'auteur cité en référence). Dans le cas d'un véhicule à pile à combustible, outre le transport et la distribution, la chaîne comporte deux conversions : dans l'étape d'électrolyse, dont le rendement est de l'ordre de 70%, et dans la pile à combustible dont le rendement est de l'ordre de 60%. Il en résulte un rendement global de l'ordre de 30%

(0,23 à 0,40 selon l'étude citée ci-dessus). La consommation d'électricité d'un véhicule FCEV est de 2 à 3 fois celle d'un véhicule BEV.

Par voie de conséquence, il semble judicieux d'utiliser préférentiellement les systèmes à batterie et de réserver l'utilisation des piles à combustible à des situations dans lesquelles ces dernières ne conviennent pas (gros consommateurs d'énergie, usage intensif incompatible avec la durée de recharge...).

Quelques ordres de grandeur permettent d'orienter les choix. Par exemple, un poids lourd long routier parcourant quotidiennement 650 km et requérant à cet effet une énergie utile de 0,9 à 1,2 MWh, pourra être équipé d'une PAC alimentée par 55 kg d'hydrogène contenus dans 700 kg de réservoir ou de 3 à 5 tonnes de batteries. Plus consommateur d'énergie, un pousseur fluvial consomme de 5 à 20 MWh pour parcourir 100 km, nécessitant soit plus de 50 tonnes de batteries soit 12 tonnes de réservoir avec 600 kg d'hydrogène, cette dernière solution libérant de la charge utile.

Conclusion

Bien que connus dans leurs principes depuis des décennies, les procédés électrochimiques impliquant des accumulateurs ou l'hydrogène ont fait l'objet ces dernières années d'un développement intense. Leur amélioration fait aujourd'hui l'objet d'une course de vitesse pour une meilleure efficacité dans le cadre de la transition écologique et énergétique décidée par les autorités politiques.

RÉFÉRENCES

- ¹ <https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/5987our-common-future.pdf>.
- ² <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109r01.pdf>.
- ³ Journal Officiel de l'Union Européenne, L 243, 9.7.2021, p 1-17.
- ⁴ J. RIFKIN, « L'économie hydrogène : après la fin du pétrole, la nouvelle révolution économique », *La Découverte*, 2002, 334p.
- ⁵ bp Statistical Review of World Energy, 2022 71st edition.
- ⁶ 2023 Statistical Review of World Energy, 2023 72nd edition.
- ⁷ https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/explore/all/envir?lang=fr&subtheme=nrg.nrg_quant&display=list&sort=category.
- ⁸ J. SARRAZIN et M. VERDAGUER, *L'oxydoréduction, concepts et expériences*, Ellipses, 1991, 320p.
- ⁹ Voir :
 - A. PRINZHOFFER, C.S. Tahara CISSÉ et A.B. DIALLO, « Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali) », *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 43, Issue 42, 18 October 2018, Pages 19315-19326
 - I. MORETTI, « H₂ : energy vector or source? », *L'Act. Chim.*, 2019, 442, p. 15-16.
 - V. ZGONNIK, « L'hydrogène naturel, une nouvelle source d'énergie renouvelable », *L'Act. Chim.*, 2021, 466, p. 35-37.
 - H. TOULHOAT, « IFPEN et l'hydrogène naturel », *L'Act. Chim.*, 2023, 483, p. 11-12.
 - Lu WANG, Zhijun JIN, Xiao CHEN, Yutong SU and Xiaowei HUANG, « The Origin and Occurrence of Natural Hydrogen », *Energie.s* 2023, 16, 2400. <https://doi.org/10.3390/en16052400>
 - J. PIRONON et P. de DONATO, « Découverte d'un potentiel gisement d'hydrogène colossal en Lorraine », *L'Act. Chim.*, 2023, 488, p. 4-6.
- ¹⁰ B. VALEUR, « Le sens caché des fausses couleurs de l'hydrogène », *L'Act. Chim.*, 2023, 483, p. 8-10.

- ¹¹ Ana P.R.A. FERREIRA, Raísa C.P. OLIVEIRA, Maria Margarida MATEUS and Diogo M.F. SANTOS, «BA Review of the Use of Electrolytic Cells for Energy and Environmental Applications», *Energies*, 2023, 16(4), 1593 (<https://doi.org/10.3390/en16041593>).
- ¹² S. GERME, F. FOUADA-ONANA et S. ROSINI, « Les systèmes d'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons », *L'Act. Chim.*, 2021, 466, p. 20-27.
- ¹³ J. MOUGIN, « Production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température », *L'Act. Chim.*, 2021, 466, p. 12-19.
- ¹⁴ <https://h2v.net/wp-content/uploads/2022/01/Memo-H2V-n°3-Transporter-lhydrogene.pdf>.
- ¹⁵ <https://s3.production.france-hydrogene.org/uploads/sites/4/2019/02/4.3.pdf>.
- ¹⁶ Voir aussi L. COT, « Les Membranes Artificielles : utopie ou réalité industrielle », *Bull. Acad. Sc. Lettr. Montp.* Vol 44, (2013) p 263-273.
- ¹⁷ M. IQBAL, A. BENMOUNA, M. BECHERIF, S. MEKHILEF, « Survey on Battery Technologies and Modeling Methods for Electric Vehicles », *Batteries*, 2023, 9, 185.
<https://doi.org/10.3390/batteries9030185>
- ¹⁸ J. MONNIER, Junxian ZHAN, F. CUEVAS et M. LATROCHE, « Atouts et défis des batteries Ni-MH », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 44-51.
- ¹⁹ C. DELMAS, « De Volta à votre smartphone : une histoire de batteries », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 9-15.
- ²⁰ *Journal officiel de l'Union européenne* L191 du 28.7.2023 p. 1-117
- ²¹ P. COLOMBAN, « Les batteries au lithium, une histoire (qui aurait pu être) française ? », *L'Act. Chim.*, 2020, 450, p. 10-11.
- ²² M. POUCHARD, « Quelques moments précieux avec John Goodenough », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 4-8.
- ²³ M.S. WITTINGHAM, « Electrical energy storage and intercalation chemistry », *Science*, 1976, **192**, p. 1126-27
- ²⁴ K. MIZUSHIMA, P.C. JONES, P.J. WISEMAN, J.B. GOODENOUGH, « LiCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density », *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, p. 783-789.
- ²⁵ F. ALLOIN et C. IOJOIU, « L'électrolyte, un élément clé des batteries », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 16-21.
- ²⁶ A. YOSHINO *et al.*, « Basic patent of the LIB : certain cristalline carbon », 1985, USP4668595 et JP198293.
- ²⁷ D. CARLIER, J-N. CHOTARD, L. CROGUENNEC, C. DELMAS, M. GUIGNARD et C. MASQUELIER, « À la découverte des matériaux d'électrode positive de batteries Na-ion », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 22-28.
- ²⁸ L. STIEVANO, M.T. SOUGRATI et L. MAUCONDUIT, « Les batteries au sodium : où en sommes-nous des électrodes négatives ? », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 29-35.
- ²⁹ <https://www.energie-rs2e.com/fr>
- ³⁰ P. ROZIER, V. SEZNEC et V. VIALLET, « Les batteries "tout solide" », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 52-57.
- ³¹ P. LEDUC, « IFPEN, Véhicules à pile à combustible : applications et enjeux », communication lors des *Tables rondes de l'Arbois et de la Méditerranée* 13^e édition (L'hydrogène : mythes et réalités), Aix-en-Provence, 4 mai 2023 (<https://www.celluleenergie.cnrs.fr/les-tables-rondes-de-larbois-et-de-la-meditteranee-13e-edition/>)