

Le stockage de l'énergie dans le monde des transports

Dominique Larcher et François Darchis

Dominique Larcher est professeur à l'université de Picardie Jules Verne et dirige des recherches sur des batteries au lithium au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides¹. François Darchis est Directeur de la Société pour les activités Recherche et Développement, Nouveaux Métiers Innovation et Technologies, Propriété Intellectuelle, Ingénierie et Construction, et pour la Branche d'Activité Industriel Marchand (IM) du groupe Air Liquide².

1 Les accumulateurs électrochimiques pour les transports : lithium-ion et nouvelles chimies

par Dominique Larcher

La recherche aux niveaux français et européen dans ce domaine est structurée à travers deux réseaux fédérateurs :

- le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E)³ : une fédération de laboratoires français (FR 3459)

à laquelle est adossé un club d'industriels français ;

- un réseau européen plus ancien (Alistore⁴), créé en 2004, qui regroupe industriels européens et chercheurs de laboratoires européens.

Il est intéressant de comparer les performances des systèmes de stockage de l'énergie sur un diagramme Énergie-Puissance, dit de Ragone (**Figure 1**). On y positionne, pour un système donné, sa puissance spécifique (W/kg) en fonction de son énergie

1. www.u-picardie.fr/labo/lrcs

2. www.airliquide.com

3. www.energie-rs2e.com

4. www.alistore.eu/

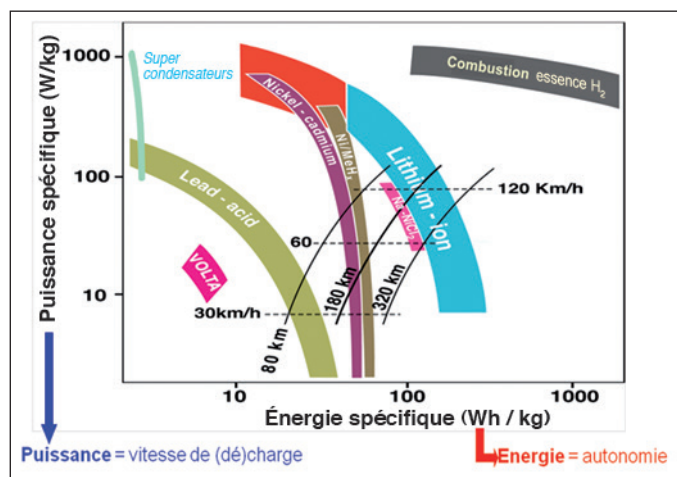


Figure 1

Diagramme de Ragone : énergie spécifique (Wh/kg) vs. puissance spécifique (W/kg) pour différents systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie et systèmes thermiques à combustion interne.

spécifique (Wh/kg). Dans le domaine de l'automobile, cette énergie et cette puissance dictent respectivement l'autonomie et la vitesse (vitesse de décharge du système de stockage) du véhicule. À noter que la puissance reflète aussi l'aptitude du système à être rapidement rechargé.

En fait, il existe une étroite et systématique interdépendance entre énergie et puissance : pour un système de stockage donné, la quantité d'énergie disponible sera d'autant plus faible que la puissance demandée sera élevée. Ainsi, les accumulateurs électrochimiques tels que plomb-acide, nickel-cadmium (Ni-Cd), Ni-métal hydrure (Ni-MH) ou lithium-ion (Li-ion) libéreront d'autant moins d'énergie qu'ils seront sollicités sur un intervalle de temps court. Il s'agit d'une notion dynamique générale liée à des limitations d'ordre cinétique. Dans le cas d'une automobile, ceci implique donc que l'autonomie sera d'autant réduite que la vitesse sera élevée.

D'après le diagramme de Ragone, il est clair que les différents systèmes de stockage énergétique ne sont pas égaux face à cette interdépendance, ni en termes de puissance et d'énergie spécifiques stockées, les réactions de combustion étant encore de loin les plus performantes sur ces deux aspects à la fois. Alors que les super-condensateurs peuvent rivaliser avec les moteurs à combustion en termes de puissance, la quantité d'énergie qu'ils peuvent stocker est plusieurs ordres de grandeur plus faible. Entre ces deux extrêmes se situent les accumulateurs électrochimiques, dont la puissance peut maintenant rivaliser avec les systèmes thermiques mais dont l'énergie spécifique se situe encore un ordre de grandeur en dessous.

1.1. Moteur électrique ou moteur à combustion : critères du choix de technologie

D'autres diagrammes Énergie-Puissance (non « spécifiques ») permettent de comparer l'évolution des besoins énergétiques selon la technologie mise en œuvre, c'est-à-dire le niveau d'électrification du véhicule, qui peut être faible (Start-Stop), totale (Full EV), ou intermédiaires (hybride léger, hybride complet, hybride rechargeable) (Figure 2).

Selon l'autonomie et le voltage requis, les technologies et les chimies mises en œuvre seront différentes mais de nombreux autres paramètres sont à prendre en compte pour orienter le choix de la technologie, comme par exemple la

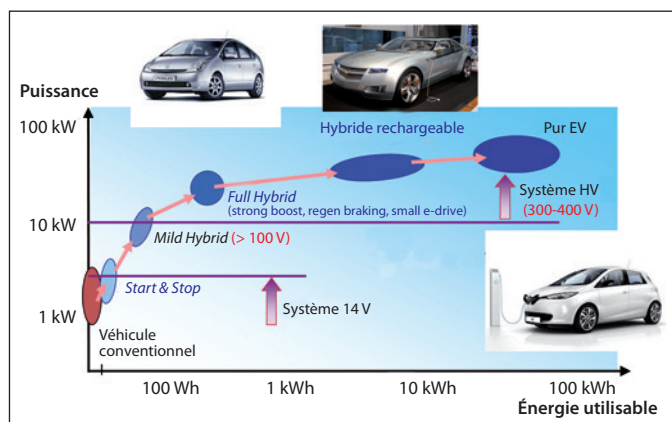


Figure 2

Puissance et énergie nécessaires en fonction du type d'électrification du véhicule.

Source : F. Orsini, Renault

densité d'énergie volumique (Wh/L), la densité de puissance volumique (W/L), la durée de vie et la stabilité du système en fonctionnement et au repos. La sécurité du système, l'approvisionnement en matière première, le coût énergétique et en CO₂ de la fabrication de la batterie, ainsi que le recyclage en fin de vie, seront aussi des critères importants à prendre en compte.

Au final, le coût de fabrication de l'accumulateur, mais aussi le coût amorti du stockage (€/cycle/kWh) restent des critères de sélection majeurs !

Une voiture à propulsion thermique consomme environ 48 litres pour parcourir 800 kilomètres (6 L/100 km), ce qui représente une quantité d'énergie d'environ 120 à 140 kWh. Actuellement, les meilleurs accumulateurs sont capables de libérer ~200 Wh/kg, ce qui nécessiterait d'en embarquer ~600 kg pour parcourir cette distance (Figure 3), soit un surpoids et un coût prohibitifs qui ne militent certainement pas en faveur du véhicule électrique face au thermique. Augmenter la capacité massique des accumulateurs doit donc être vu

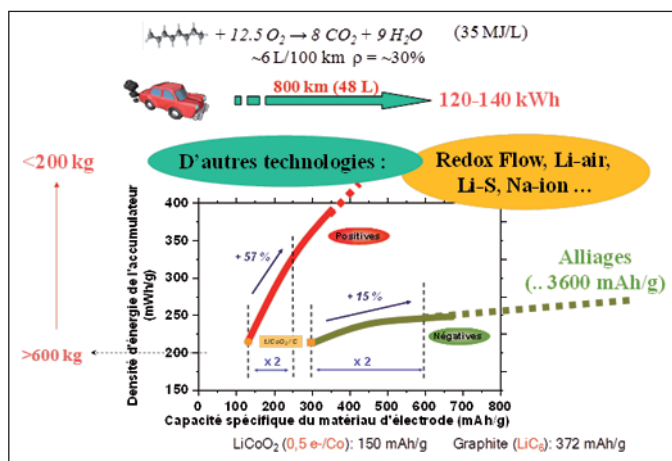


Figure 3

Comparaison entre alimentation électrique et alimentation thermique d'un véhicule.

Impacts respectifs de la capacité du matériau d'électrode (anode/cathode) sur la capacité de l'accumulateur final complet.

comme une nécessité économique afin de rendre compétitive la propulsion électrique, avant d'être vu comme une réponse à une autonomie en apparence faible mais qui suffit à subvenir à la majorité des déplacements motorisés quotidiens en France.

L'objectif actuellement affiché est de multiplier cette capacité par un facteur trois pour réduire d'un facteur trois la quantité de batteries à embarquer (i.e. 200 kg pour parcourir 800 km sans recharge).

Comment procéder ?

Modifier la nature des matériaux électro-actifs... Oui, mais pas n'importe comment. Une stratégie s'impose car une augmentation de la capacité électrochimique (mAh/g), selon qu'elle s'applique au matériau anodique ou au matériau cathodique, n'aura pas le même impact sur la capacité massique de l'accumulateur complet donc sur le nombre de cellules à embarquer. Pour rappel, cette capacité électrochimique (Q), souvent exprimée en « mAh/g » est une mesure du nombre d'électrons que peut accueillir un gramme de matériau actif, avec 1 mAh égale à 3,6 Coulombs.

Prenons comme base le cas d'un accumulateur Li-ion classique où le matériau actif de la cathode est LiCoO_2 et celui de l'anode est le graphite. Un doublement de la capacité électrochimique de la cathode n'augmentera que de 15 % la densité d'énergie de l'accumulateur complet alors qu'un doublement de la capacité de l'anode l'augmentera d'environ 50 % (**Figure 3**). Donc, si

l'objectif est de multiplier par trois la capacité de l'accumulateur, nous pouvons envisager trois stratégies :

- augmenter très fortement la capacité de l'anode, c'est-à-dire utiliser des réactions d'alliage qui peuvent délivrer jusqu'à dix fois la capacité du graphite (ex : 3 600 mAh/g pour le système Li/Si) ;
- augmenter fortement la capacité de la cathode, ce qui impliquera l'utilisation de couples redox faisant intervenir plus de deux électrons par métal 3d ;

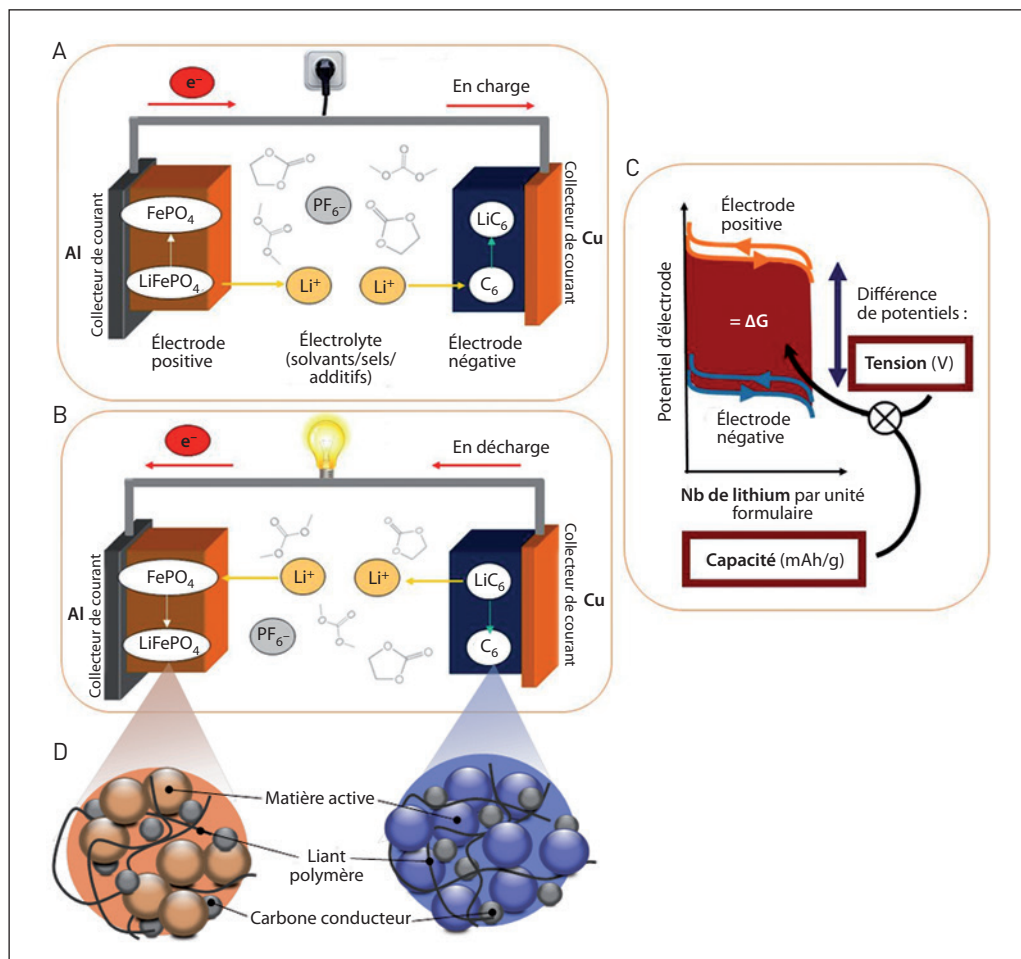
– provoquer une rupture en abandonnant la technologie Li-ion basée sur des processus d'intercalation (Rocking-Chair) et en en développant de nouvelles telles que lithium-air (Li-O_2) (voir le **Chapitre de J. Botti**) et Li-soufre (Li-S), ou appliquer le principe des systèmes Li-ion à d'autres alcalins (exemple : Na-ion).

La non-linéarité et la non-équivalence entre la capacité des matériaux électro-actifs et la capacité de l'accumulateur Li-ion sont dues à la complexité du système complet, où ces matériaux ont besoin de tout un environnement pour fonctionner de manière optimale.

1.2. Les accumulateurs lithium-ion (Li-ion)

1.2.1. Principe de fonctionnement

La **Figure 4** montre le schéma et le fonctionnement d'un accumulateur Li-ion (LiFePO_4 /graphite), avec ses deux électrodes et les couples redox qui y sont associés (LiFePO_4 / FePO_4 et LiC_6 / C_6). Lors de la



charge (Figure 4A), des électrons (e^-) quittent l'électrode positive (LiFePO_4) par l'intermédiaire du circuit électrique externe, et sont captés par l'électrode négative (C_6). Cette circulation électronique externe est compensée par un transport équivalent d'ions Li^+ , également de la cathode vers l'anode, mais au sein de l'accumulateur, au travers de l'électrolyte organique liquide (mélange de solvants, sels, additifs) et isolant électrique, où baignent les deux électrodes. Pendant cette charge, le potentiel de l'électrode pos-

sitive augmente, le potentiel de l'électrode négative diminue. On augmente donc la différence de potentiel (Volts) ; on stocke alors de l'énergie dans le système (Figure 4C). Pendant la décharge (Figure 4B), ces deux processus de transport sont inversés, le potentiel de l'électrode positive baisse, celui de l'électrode négative augmente. On diminue la différence de potentiels ; le système libère donc spontanément de l'énergie. La quantité d'énergie libre (ΔG) échangée en charge ou en décharge entre les électrodes est à la fois

Figure 4

Schéma simplifié d'un accumulateur Li-ion et de son fonctionnement. L'accumulateur lithium-ion actuel comprend deux matériaux d'intercalation aux électrodes, avec plus d'une dizaine de constituants chimiques et plusieurs interfaces.

proportionnelle à la différence de potentiels et à la quantité n d'électrons/lithium échangés ($\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$) (**Figure 4C**). À chaque électrode, les électrons sont canalisés par un collecteur de courant dont la nature chimique est dictée par la technologie. L'aluminium s'alliant irréversiblement au lithium à bas potentiels, il sera plutôt utilisé comme collecteur de courant à la cathode, tandis que le cuivre, non réactif vis-à-vis du lithium, sera utilisé comme collecteur de courant à l'anode. Le cuivre étant dense et cher, cette contrainte se traduit donc par un surcoût et une masse inactive importante.

Mais tout ceci ne suffit pas encore pour assurer le bon fonctionnement du système. Les matériaux actifs doivent être mis en forme au sein d'électrodes composites (**Figure 4D**) où les grains actifs sont mélangés à une fine poudre de carbone utilisé comme additif conducteur, et à un liant polymère qui assure le maintien mécanique de l'ensemble en cours d'utilisation.

Bilan : matériaux actifs, collecteurs de courant, solvants/sels/additifs de l'électrolyte, liant polymère, additif conducteur, séparateur... un accumulateur contient donc une dizaine de constituants chimiques et plusieurs interfaces. Il faut savoir choisir et produire les premiers, et savoir contrôler les secondes. Ces constituants doivent être chimiquement, thermiquement et mécaniquement compatibles, on doit fixer leurs proportions, choisir la structure, la taille et la texture des grains des matériaux, etc., ce qui ouvre certes la voie à de

multiples combinaisons mais implique aussi de nombreuses contraintes, justifiant le faible nombre de technologies différentes jusqu'alors industrialisées.

1.2.2. Fabrication d'une électrode

Les différents constituants de chaque électrode sont dispersés (solides)/dissous (liant) dans un solvant pour former une pâte visqueuse qui est uniformément étalée sur le collecteur de courant (**Figure 5A**). Le solvant est ensuite évaporé de manière contrôlée pour obtenir un dépôt composite solide de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur et fortement adhérent au collecteur (**Figure 5B**). On procède de même pour les deux électrodes puis on place entre elles un séparateur isolant électrique, généralement un film de polymère plastique poreux, pour former la base active de la cellule électrochimique (**Figure 5C**). Ces assemblages multicouches [Cu/anode // séparateur // cathode/Al] peuvent être empilés pour obtenir des cellules dites « prismatiques » (**Figure 5D**) ou enroulés sur eux-mêmes pour former des cellules « spirales » (**Figure 5E**).

La **Figure 6** représente les proportions massiques des différents constituants d'un accumulateur LiFePO_4 /Graphite complet : les matériaux d'électrodes n'y comptent que pour un peu plus de la moitié, tandis que le collecteur de cuivre + le boîtier pour environ un quart.

On voit donc bien la complexité de ces systèmes et le nombre

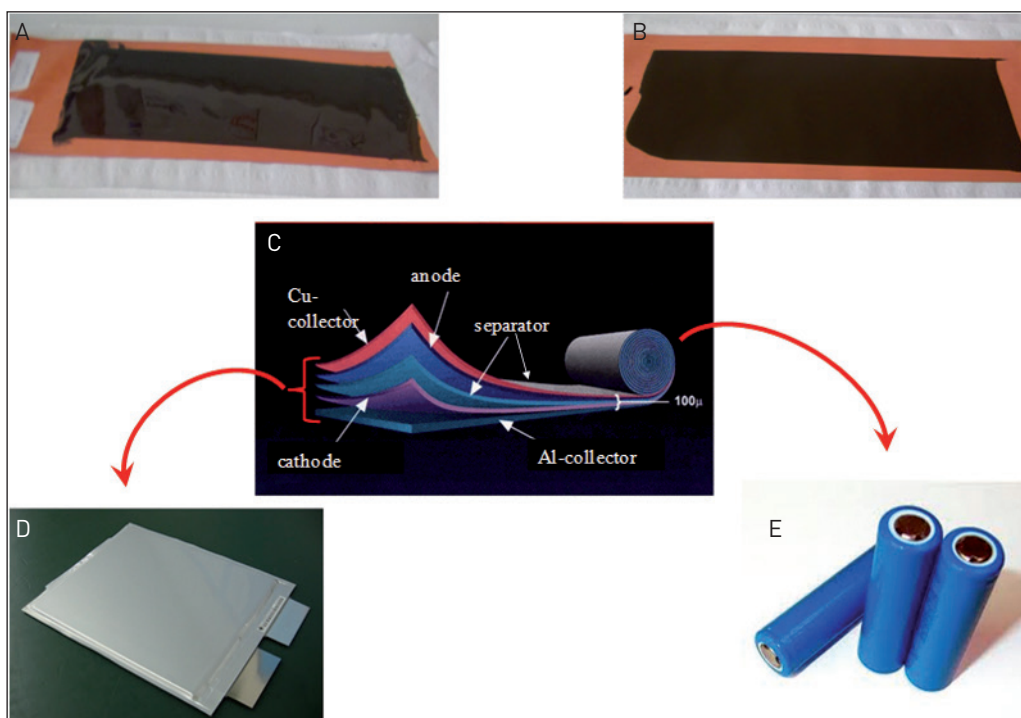


Figure 5

A-B) Préparation d'une électrode négative par enduction d'une encre conductrice et séchage sur un collecteur de courant (Cu) ; C) schéma d'une unité Cu/anode // séparateur // cathode/Al ; D) batterie prismatique ; E) batterie cylindrique.

important de critères sur lesquels il est possible de jouer pour en améliorer les performances, le coût, la sécurité, la recyclabilité, l'impact environnemental...

Au-delà de toutes ces contraintes, du choix des matériaux et des étapes de fabrication, le très large éventail de matériaux actifs disponibles/potentiels confère à la technologie Li-ion un avantage indéniable sur les autres technologies et explique en grande partie sa flexibilité et son adaptabilité (médical, spatial, automobile, électronique portable... et même cigarette électronique). Ceci

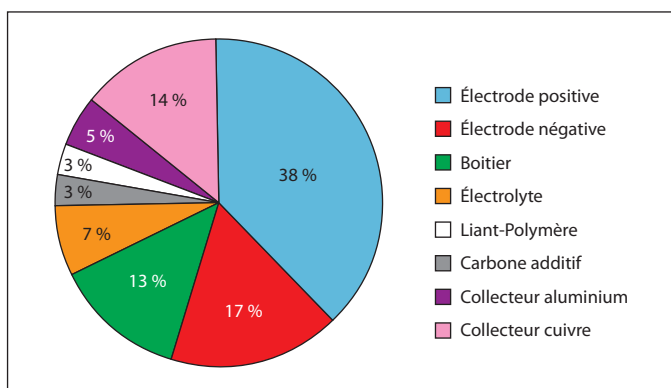


Figure 6

Proportions massiques des constituants d'une cellule LiFePO₄/graphite.

contraste par exemple beaucoup avec la technologie Pb-acide qui utilise les mêmes matériaux et les mêmes couples redox depuis son invention... en 1859 !!

1.3. Amélioration des performances des systèmes lithium-ion

Cette diversité de matériaux d'électrodes résulte de l'existence de trois axes de liberté (**Figure 7**) :

1) La nature de la réaction se produisant aux électrodes. Trois mécanismes de réaction redox différents peuvent être utilisés (**Figure 7A**) :

- réactions d'intercalation : les ions Li^+ s'insèrent dans des sites cristallographiques vides de la structure du matériau qui est maintenue. Forte réversibilité mais faibles capacités. Faibles variations volumiques. Toutes les batteries Li-ion actuellement commercialisées fonctionnent sur ce principe à l'anode comme à la cathode ;
- réactions de conversion : le matériau est un sel (oxyde, nitrure, sulfure...) d'un métal

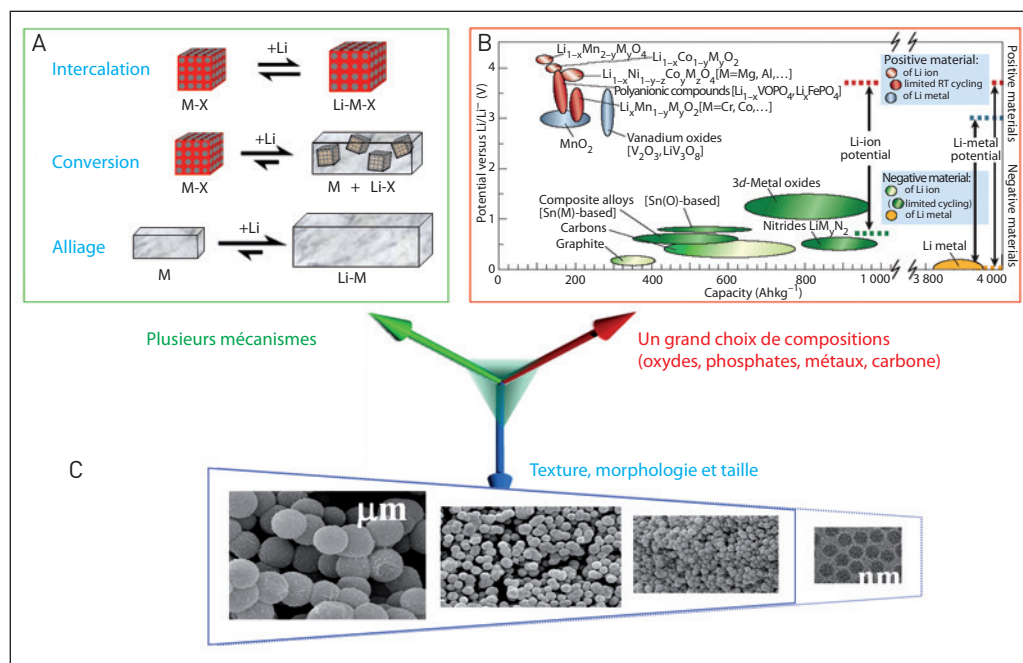
de transition et est totalement réduit par le lithium. Fortes capacités, bonne réversibilité, sauf au premier cycle, et très forte polarisation. Ces deux derniers points empêchent pour le moment l'utilisation commerciale de ces réactions ;

- réactions d'alliage : le lithium s'allie à un (semi-) métal (Si, Sn, Zn, Mg...). Très fortes capacités mais très faible réversibilité. Très fortes variations volumiques. Réactions non mûres pour implantation dans des batteries commerciales.

2) Une large gamme de compositions chimiques (**Figure 7B**). Pour les électrodes positives, on peut utiliser des oxydes, des phosphates, des sulfates, des mixtes... À l'électrode négative, outre le graphite, on peut citer des oxydes métalliques, des (semi)métaux, des hydrures et des phosphures.

Figure 7

Présentation des degrés de liberté relatifs aux choix des matériaux d'électrodes.



Notons que la capacité (mAh/g) est beaucoup plus fortement modulable pour l'anode que pour la cathode, et inversement quant au potentiel de réaction (Volts).

3) La texture, la morphologie et la taille des grains de matériau (**Figure 7C**) : pendant très longtemps, les matériaux micrométriques ont été préférés, mais maintenant on possède le savoir-faire pour intégrer des matériaux nanométriques qui peuvent apporter des possibilités réactionnelles inédites.

Chacun de ces trois axes représente une voie de re-

cherche et de développement, certaines déjà exploitées par l'industrie. Le **Tableau 1** reporte, pour différents constructeurs automobiles, les fabricants des batteries utilisées et les différentes « chimies » d'électrodes qui y sont mises en œuvre. Les chimies (oxydes, carbones, phosphates) comme les structures (2D ou 3D) sont, comme on peut le voir, diverses et variées (**Figure 8**). Notons une exception dans ce tableau : les batteries « Bolloré » ne sont pas basées sur des cellules Li-ion à deux matériaux d'intercalation, mais sur des cellules Li-métal où l'électrode

Tableau 1

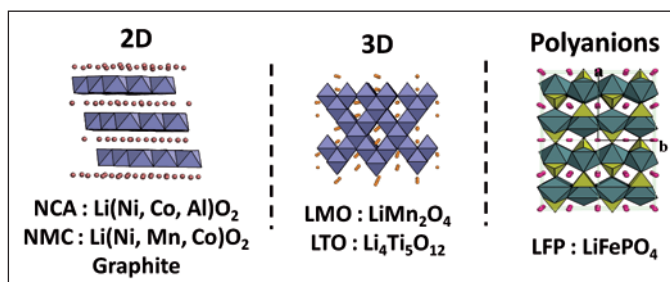
Matériaux d'anode, de cathode et électrolyte utilisés par différents fabricants de batteries et constructeurs automobiles associés. De nombreuses combinaisons pour une technologie flexible !

Source : Takeshita 2010 adaptée

Constructeurs	Fabricant de batteries	Véhicules	Cathode	Anode	Électrolyte
Toyota	PEVE	HEV/PHEV	NCA	Graphite	Liquide
Toyota, VW/audi	Sanyo	HEV/PHEV	NMC	Soft C.	Liquide
Mitsubishi, PSA	LEJ	EV	LMO/NMC	Soft C.	Liquide
VW	Toshiba & EnerDell	EV	LMO	LTO	Liquide
Hyundai GM Volt	LGC	HEV/PHEV	LMO/NMC	Hard C.	Liquide
Nissan Renault	AESC	EV	LMO/NCA	Graphite	Liquide
Nissan	AESC	HEV	LMO/NCA	Hard C.	Liquide
Dailmer S 400, BMW series 7	JCS	HEV/PHEV	NCA	Graphite	Liquide
Think Chrysler	A123	PHEV/EV	LFP	Graphite	Liquide
Think Volvo	Enerdel	EV	NMC	HC	Liquide
Fisker	Enerdel	HEV	LMO	LTO	?
BMW	SB-Limotive	PHEV/EV	LMO	Graphite	Liquide
BYD auto	BYD	PHEV/EV	LFP	Graphite	Liquide
Pinifarina	Bolloré	EV	LFP	Li	Solide
Heuliez	E4V	EV	LFP	Graphite	Liquide

Figure 8

Structures et compositions de quelques matériaux d'anode et de cathode implantés dans des batteries commerciales.



négative est constituée de Li à l'état métallique et où seule l'électrode positive est intercalante.

1.4. Les réactions d'alliage : exemple du système lithium-silicium (Li-Si)

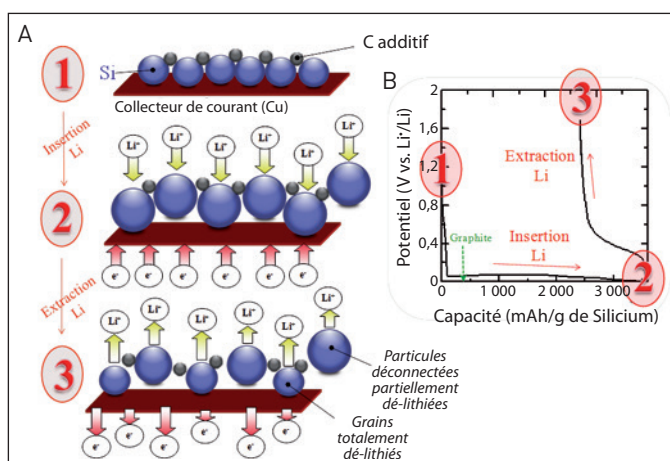
Le silicium réagit avec le lithium pour former un alliage lithium-silicium jusqu'à la composition électrochimique limite $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Cette réaction ($4 \text{ Si} + 15 \text{ Li}^+ + 15 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_{15}\text{Si}_4$) fait donc intervenir un nombre élevé d'électrons et de lithium par gramme de matériau actif (Si), d'où une capacité électrochimique décuplée (3 600 mAh/g) par rapport au graphite (~350 mAh/g). Ce simple chiffre justifie l'intérêt de la communauté des batte-

ries pour ce matériau depuis plusieurs décennies ; mais alors comment expliquer qu'il n'ait toujours pas supplanté le graphite dans les batteries commerciales ?

Au cours de la réaction d'alliage, chaque atome de Si va réagir avec environ 4 atomes de Li, chaque grain de Si va donc voir son nombre d'atomes multiplié par ~5, ce qui va se traduire par un fort gonflement du grain (volume : + 300 %), et donc de grandes modifications texturales dans l'électrode composite au cours des cycles charge/décharge. La principale conséquence de ce phénomène est la décohésion de l'électrode et la déconnexion des grains de Si et de carbone additif (**Figure 9A**), et donc la faible

Figure 9

Présentation de la réaction entre Li et Si. A) Modifications texturales au cours de l'incorporation de Li, puis au cours de son extraction. B) Courbe Voltage-Composition correspondante.



réversibilité de la réaction (**Figure 9B**). En effet, certains grains lithiés (Li_xSi) seront électriquement déconnectés du collecteur de courant (perte de percolation électronique) et ne pourront donc plus être totalement de-lithiés pour redonner Si, d'où une perte de capacité régulière au cours des cycles charge/décharge de l'accumulateur.

Une des solutions proposée pour pallier ce problème est donc logiquement de modifier la nature et la proportion du liant. Le choix s'est porté sur un dérivé de la cellulose, la Carboxy-Méthyle Cellulose (CMC) et sur une composition massique d'électrode = 1/1/1 (Si/carbone/CMC) (**Figure 10A**). La CMC présente l'intérêt de comporter de nombreux groupements carboxyles ($-\text{COOH}$) pouvant se lier, de manière covalente

ou non (ce que l'on sait contrôler), à la couche de silice (SiO_2) naturellement présente à la surface des grains de silicium (**Figure 10C**). Les électrodes obtenues ont une forte porosité qui permet de tamponner en grande partie le gonflement des grains de Si, donc de limiter les variations volumiques de l'électrode (**Figure 10B**). Dans ces conditions, la réversibilité de la réaction entre Si et Li est fortement améliorée (**Figure 11**), certes au prix d'une capacité totale plus faible puisque l'électrode composite ne contient plus que 33 % de Si, mais cette capacité demeure encore supérieure d'un facteur trois à celle du graphite.

Sur les cent premiers cycles, on évalue à 0,2 % par cycle la perte moyenne de capacité de stockage de cette électrode (**Figure 11** à droite).

Figure 10

Formulation d'une électrode Si/C/CMC (= liant).

A) Diagramme de phase entre le carbone (C), le silicium (Si) et le liant (CMC) ;

B) image par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une électrode Si/C/CMC illustrant sa forte porosité ;

C) nature des liaisons pouvant se former entre la couche de silice SiO_2 à la surface des grains de Si, et le liant CMC.

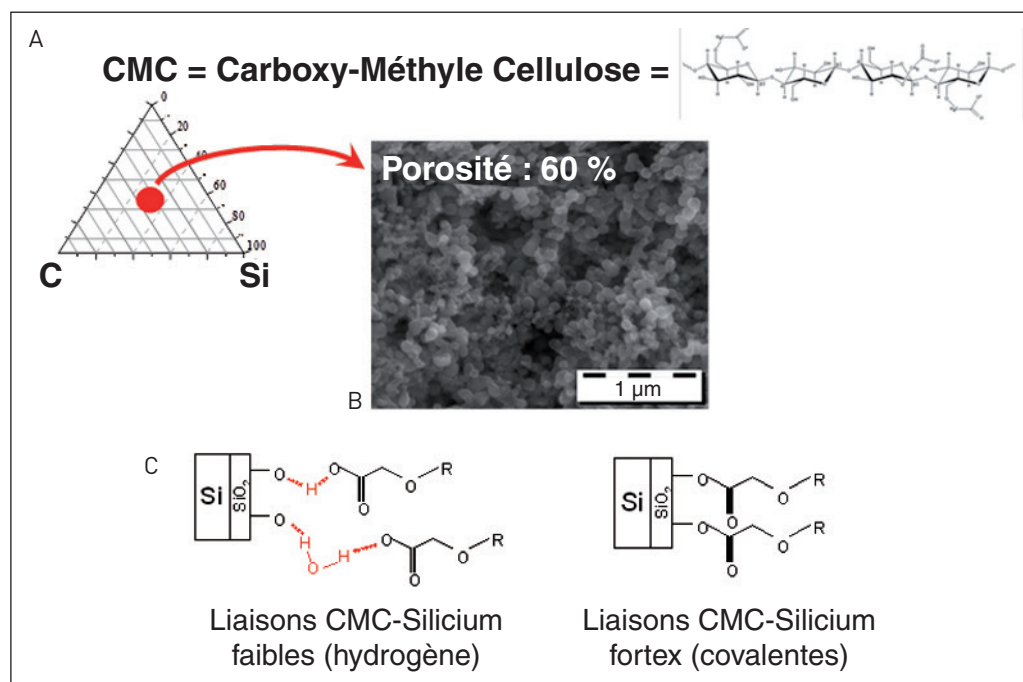
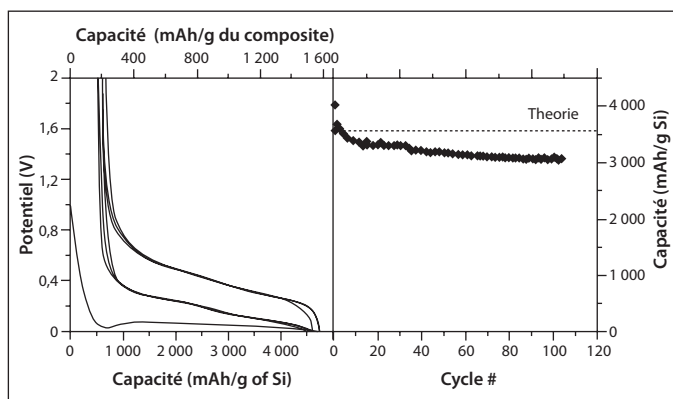


Figure 11

Performances de l'électrode Si/C/CMC lors de sa réaction avec Li. À gauche, évolution du potentiel en fonction de la capacité/composition pour les premiers cycles. À droite, évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles charge/décharge.



À première vue, cette réversibilité de 99,8 % semble excellente, voire proche de la perfection, mais ces performances sont en réalité encore très loin d'être suffisantes. En effet, si l'on extrapole, au bout de 1 000 cycles, on peut évaluer la capacité résiduelle égale à $(0,998)^{1000} = 13 \%$. Dans ces conditions, une automobile rechargée quotidiennement aura perdu environ 90 % de son autonomie au bout de 1 000 jours, c'est-à-dire un peu plus de deux ans et demi. Il est clair que cela n'est pas viable. Si l'on se fixe comme objectif de maintenir 80 % de l'autonomie d'un véhicule après cinq ans d'utilisation quotidienne, la réversibilité du système, et donc des réactions aux électrodes, doit atteindre la valeur de 99,97 %. Passer du rendement actuel (99,8 %) à 99,97 % constitue donc le verrou qu'il nous faut lever pour une application industrielle. Ceci fait actuellement l'objet de nombreuses études impliquant de nombreux laboratoires et industriels tant au niveau français qu'europpéen, en particulier grâce aux deux réseaux évoqués en début de ce chapitre.

Lutter contre cette faible réversibilité n'est que l'un des aspects de nos recherches. Parmi d'autres problèmes à résoudre : comment concilier une forte capacité massique (grand nombre de lithium insérés par gramme d'électrode) avec une forte capacité volumique (grand nombre de lithium insérés par cm^3 d'électrode), si le maintien de la réversibilité nécessite le recours à des électrodes de plus en plus poreuses ? Les paris sont ouverts...

1.5. Les réactions de conversion : une autre voie vers des batteries plus performantes

Lorsqu'un oxyde métallique peut être totalement réduit électrochimiquement par le lithium ($2 \text{ Li} + \text{MO} \rightleftharpoons \text{M}^\bullet + \text{Li}_2\text{O}$), les grains de métal $\text{M}^\bullet$ (ex : Co, Ni, Fe) sont formés à l'échelle nanométrique et sont inclus dans une matrice de Li_2O (Figure 12). Cette texture composite génère une grande quantité d'interface $\text{M}^\bullet/\text{Li}_2\text{O}$ qui assure la réversibilité de la réaction mais qui dépend aussi du choix du métal M. Ces réactions de

conversion ne sont pas l'apanage des oxydes puisqu'elles sont aussi observées pour d'autres anions (X^{n-}) : hydrures (H^-), fluorures (F^-), chlorures (Cl^-), sulfures (S^{2-}), nitrures (N^{3-}) ou phosphures (P^{3-})... Le choix de l'anion est primordial car son électro-négativité dicte le caractère ionique (ionicté) de la liaison M-X et permet donc un contrôle du potentiel de la réaction. Le potentiel de la réaction de conversion sera ainsi d'autant plus faible que la liaison M-X sera covalente (ex : phosphures), et d'autant plus élevé que la liaison M-X sera ionique (ex : fluorures). Ceci est illustré par quelques exemples dans le **Tableau 2** où l'on peut voir que les potentiels peuvent ainsi s'étendre de 0,7 Volts (NiP_2) à 3,5 Volts (FeF_3) vs. $Li^+/Li^\bullet$. Ces réactions de conversion peuvent donc être aussi bien utilisées à l'électrode positive qu'à l'électrode négative, mais ce n'est là qu'un de leurs atouts :

- ces réactions mettent généralement en jeu plusieurs (2 à 6) électrons/Li par métal 3d (**Tableau 2**), d'où des capacités électrochimiques doubles, voire triples de celle du graphite ;
- ces réactions peuvent s'avérer fortement réversibles comme illustré pour CoO (**Figure 13**).

On peut alors se demander ce qui bloque l'utilisation de ces réactions dans les systèmes commerciaux ? La

Tableau 2

Réactions de conversion, des réactions non spécifiques aux oxydes et qui peuvent faire intervenir jusqu'à 6 Li/e^- par métal. L'électronégativité de X fixe l'ionicté de la liaison M-X et permet de contrôler le potentiel de la réaction avec Li.

0,7 V	$NiP_2 + 6 Li \rightleftharpoons Ni^\bullet + 2 Li_3P$
	$CoS + 2 Li \rightleftharpoons Co^\bullet + Li_2S$
	$CoO + 2 Li \rightleftharpoons Co^\bullet + Li_2O$
	$RuO_2 + 4 Li \rightleftharpoons Ru^\bullet + 2 Li_2O$
	$CoCl_2 + 2 Li \rightleftharpoons Co^\bullet + 2 LiCl$
	$CoF_3 + 3 Li \rightleftharpoons Co^\bullet + 3 LiF$
3,5 V	$FeF_3 + 3 Li \rightleftharpoons Fe^\bullet + 3 LiF$

courbe Voltage-Composition associée à la réaction CoO/Li (**Figure 13**) nous l'explique. On y observe en effet que :

- la réversibilité n'est excellente qu'au-delà du premier cycle, ce premier cycle étant entaché d'une très forte irréversibilité signifiant qu'une part importante du Li initialement incorporée dans CoO ne peut pas en être extraite. Au-delà du premier cycle, cette part deviendra donc inactive et constituera une « masse morte » pour l'accumulateur ;
- il existe une forte surtension (hystérésis) entre la charge et la décharge, ce qui signifie qu'une grande partie de l'énergie apportée au système sous forme électrique n'est pas récupérée sous cette même forme, en raison de limitations à la fois cinétiques et thermodynamiques ;

Figure 12

Principe de la réaction de conversion appliquée à CoO , et image de microscopie électronique en transmission (MET) du produit en fin de réduction ($Co + Li_2O$).

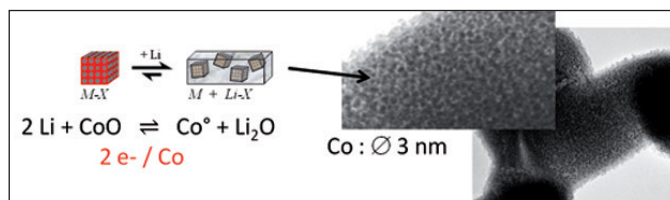
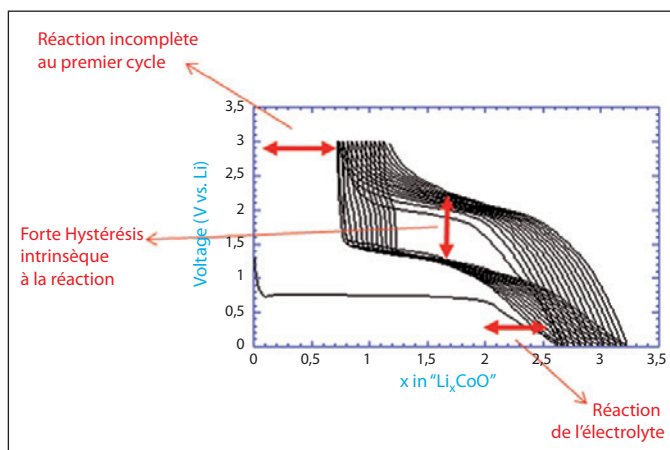


Figure 13

Évolution du potentiel en fonction de la capacité/composition pour les premiers cycles d'une cellule CoO/Li . En rouge, les principaux freins à l'utilisation de cette réaction dans des batteries commerciales.



– de manière surprenante, on peut faire réagir plus de deux électrons par CoO car, à bas potentiels, l'électrolyte peut être électrochimiquement dégradé, ce qui est évidemment indésirable.

Résoudre ces problèmes nécessite de comprendre en profondeur les phénomènes associés, et c'est de nouveau par l'intermédiaire d'études fédératives que nous progressons dans ce sens. En particulier, l'intimité de ces réactions de conversion est maintenant beaucoup mieux appréhendée grâce à des investigations théoriques et à des approches de modélisation physico-chimiques qui nous guident également dans les voies à explorer en priorité.

1.6. Les nouvelles pistes

Les exemples décrits ci-dessus montrent que les problèmes scientifiques à résoudre sont nombreux sur le chemin de l'accroissement des performances des accumulateurs Li-ion. Cependant, les progrès ont été et de-

meurent constants puisque leurs densités d'énergie massique et volumique ont déjà été multipliées par un facteur 2-3 depuis leur première commercialisation en 1991, et il ne fait aucun doute que les études en cours auront les mêmes effets bénéfiques.

Mais l'urgence énergétique nous pousse à explorer toutes les options possibles, et à envisager le développement rapide de nouveaux systèmes déviant de la technologie Li-ion, dont la maturité est certes une base saine aux progrès incrémentaux mais peu propice aux ruptures scientifiques. Le système $\text{Li}-\text{O}_2$ en est un très bon exemple.

1.6.1. Un exemple : les accumulateurs lithium-air ($\text{Li}-\text{O}_2$)

Le système $\text{Li}-\text{O}_2$ (abusivement appelé « lithium-air ») est, parmi tous les systèmes explorés actuellement, celui sur lequel portent les plus grands espoirs (voir **Chapitre de J. Botti**), mais aussi celui qui pose le plus de problèmes à régler.

Quels sont ses atouts ?

- La réaction utilisée ($2\text{Li}_{[s]} + \text{O}_{2\text{ (dissous)}} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_{2\text{ [s]}}$) est théoriquement capable de fournir une densité d'énergie égale à 2 300 Wh/kg. Un système complet ne pourra guère fournir plus de 500 Wh/kg mais cela représente déjà près du double d'une batterie Li-ion dernier cri.

- Ce système ne nécessite pas l'utilisation de larges quantités de métaux 3d à la cathode, puisqu'elle est constituée d'un mélange composite poreux de catalyseur et de carbone. Le matériau actif de la cathode est le dioxygène de l'air (**Figure 14A**).

Quels sont les verrous ?

- L'anode est en lithium métallique, ce qui pose les problèmes de stabilité inhérents à ce métal, à savoir la croissance de dendrites en cyclage, et le risque de courts-circuits.

- La réaction en charge ($\text{Li}_2\text{O}_{2[s]} \rightleftharpoons 2\text{Li}_{[s]} + \text{O}_2$) est cinétiquement très limitée, justifiant l'utilisation d'un catalyseur afin de minimiser la polarisation encore prohibitive de cette réaction (**Figure 14B**).

- Il s'agit d'une réaction redox dont le produit (Li_2O_2) est un solide qui obstrue les pores de la cathode où l'accès du dioxygène dissous dans l'électrolyte doit être cependant maintenu.

- La réversibilité et la cinétique de la réaction demeurent faibles.

- Le dioxygène provient de l'air, mais ses autres constituants (N_2 , H_2O , CO_2) réagissent aussi avec Li, ce qui pose le problème de l'approvisionnement et/ou du stockage en oxydant pur.

- La première étape de la réduction du dioxygène est la formation d'ions superoxydes (O_2^-) et ces radicaux (espèces ayant un nombre impair d'électrons) réagissent fortement avec les molécules des solvants organiques classiquement utilisés en systèmes Li-ion.

- L'électrode positive est le lieu où se produit une réaction entre un gaz (O_2) et une espèce dissoute (Li^+), à la surface d'un solide (carbone/catalyseur), ce qui est l'équivalent du point triple des piles à combustible et qui constitue toujours un des problèmes qui en limite l'utilisation à grande échelle.

Comme on peut donc le voir grâce à cet exemple, le chemin sera long avant que ce système atteigne une maturité suffisante pour en assurer la commercialisation à grande échelle, mais savoir relever ce type de défis est une nécessité. Ces deux stratégies [améliorer les systèmes

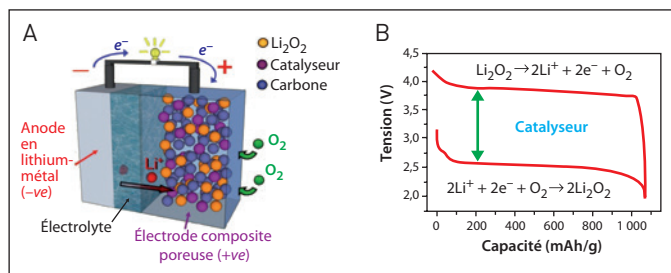


Figure 14

Principe et constituants d'un accumulateur Li-O₂ (A) et sa courbe Voltage-Composition avec réactions associées (B).

existants et en développer de nouveaux) ne sont pas antagonistes, elles doivent être poursuivies de concert et en étroite collaboration.

Il existe bien d'autres défis à relever dans ce domaine, chacun portant une partie de l'avenir du stockage électrochimie de l'énergie à grande échelle.

1.6.2. D'autres voies en cours d'exploration

Le système lithium-soufre (Li-S)

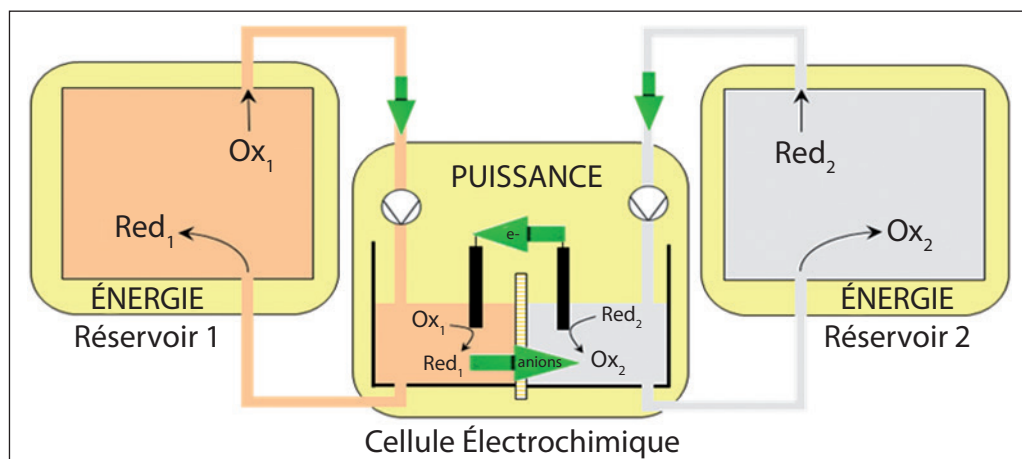
Il utilise la réaction suivante : $2\text{Li}_{2(\text{s})} + \text{S}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{S}_{(\text{s})}$. Il partage beaucoup d'atouts avec le système Li-O₂ : mêmes capacités élevées et oxydant bon marché et non métallique (S), mais aussi quelques-uns de ses inconvénients tels que l'anode constituée de Li métallique. Ce système présente aussi de grands avantages : l'oxydant n'est pas gazeux, la cinétique de la réaction en charge ne nécessite pas l'utilisation de catalyseurs, le solvant n'est pas attaqué par un produit de la réaction. Mais alors, où est le problème ? Il se situe principalement au niveau des polysulfures, les intermédiaires réactionnels entre S_(s) et son produit final réduit, Li₂S_(s). Ces polysulfures (S_x²⁻ avec x > 2) partiellement réduits sont solubles dans l'électrolyte, ils peuvent donc migrer, à l'intérieur de l'accumulateur, de la cathode vers l'anode, où ils sont alors réduits et forment une couche isolante de Li₂S. Il en résulte un blocage de fonctionnement et une perte irréversible de matière active. De nombreuses avancées ont été récemment réalisées pour éviter ce problème, ce qui laisse prévoir une issue commerciale positive pour cette technologie.

La technologie Na-ion où le lithium est substitué par le sodium

Ceci peut sembler à première vue chimiquement simple, mais nous ne disposons pas encore d'un panel de matériaux d'électrode suffisamment large, ni des électrolytes adaptés, pour que ce système soit pour le moment viable. Au cours des cinq dernières années, les progrès ont été conséquents, les efforts nombreux, au point qu'on peut à présent envisager une commercialisation d'ici une dizaine d'années. L'attrait pour cette technologie est lié à l'abondance du sodium, et donc au plus bas coût de ses dérivés par rapport au Li, mais aussi à la possibilité de remplacer le collecteur de courant en cuivre (cher et dense) par un collecteur d'aluminium qui ne s'allie pas à Na. Au bilan, la masse molaire de Na (~23 g·mole⁻¹) étant nettement plus élevée que celle de Li (~7 g·mole⁻¹), les densités d'énergie massique et volumique d'un accumulateur Na-ion seront plus faibles (~15 %) que celles d'un accumulateur Li-ion, mais son coût sera diminué d'au moins 30 % environ.

Les accumulateurs dits « à circulation » ou « Redox-Flow »

Ils sont à mi-chemin entre les accumulateurs classiques et les piles à combustible, et sont commercialisés depuis une vingtaine d'années pour des applications stationnaires de grande échelle, souvent associés à des parcs d'éoliennes. La particularité essentielle de cette technologie et son aptitude à découpler énergie et puissance. Comment parvenir à ce résultat surprenant ?



Les substances électrochimiquement actives sont des espèces en solutions (Ox_1 et Red_2), stockées dans des cuves externes d'où elles sont pompées pour alimenter la cellule électrochimique où a lieu la réaction ($Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Red_1$). Les produits de la réaction (Ox_2 et Red_1) retournent ensuite dans la cuve de stockage. Ce découplage permet de fixer indépendamment l'énergie et la puissance que peut délivrer le système. Plus les volumes de solutions actives (anolyte et catholyte) sont importants, plus la quantité d'énergie stockée sera importante. Plus la taille/surface de la cellule sera élevée, plus le système sera puissant. Les systèmes installés reposant sur ce principe utilisent des solutions aqueuses, relativement peu concentrées en espèces actives en comparaison d'électrodes solides, d'où des densités d'énergie peu élevées (30 kW/kg) mais un coût très compétitif. L'un des objectifs à atteindre étant d'augmenter de manière notable la densité d'énergie, l'une des solutions proposées

et actuellement à l'étude est d'utiliser des suspensions conductrices (encres) de grains solides actifs (Li-ion), plutôt que des solutions. Les problèmes rencontrés sont alors d'ordre dynamique, rhéologique, tribologique, et nécessitent donc une expertise en dynamique des fluides et des suspensions.

La synthèse de matériaux d'électrodes à température ambiante

Actuellement, produire une batterie Li-ion qui stocke 1 kWh requiert une dépense énergétique d'environ 400 kWh, ce qui signifie que le bénéfice énergétique n'apparaîtra que bien au delà de plusieurs centaines de cycles d'utilisation. Ceci justifie un autre de nos axes de recherche voué à la biominéralisation, c'est-à-dire l'utilisation de micro-organismes tels que des bactéries, dont certaines disposent d'un métabolisme permettant la concentration d'espèces dissoutes dans leur milieu de vie, et la précipitation de matériaux solides à partir de ces éléments concentrés. Nous

Figure 15

Principe de la technologie Redox-Flow (batteries à circulation) montrant le découplage possible entre énergie et puissance.

cherchons également à tirer bénéfice de ces phénomènes biologiques pour contrôler la composition, la structure cristallographique et l'organisation de ces matériaux d'origine biotique.

1.7. Conclusions

Le défi énergétique mondial actuel est multi-échelles mais nous n'avons pas d'autre choix que de réussir cette transition « énergies fossiles » → « énergies renouvelables ». Disposer de systèmes de stockage d'énergie transportables qui soient à la fois performants, bon marché, sûrs et aisément recyclables n'en est qu'un maillon, mais il est essentiel à la réussite de l'ensemble. Comme montré au travers de ces quelques exemples, les progrès dans ce domaine sont constants, et les pistes restant à explorer sont nombreuses. Atteindre ce but est possible, à conditions de favoriser encore davantage les échanges avec les autres communautés (théoriciens, biologistes, mécanique des fluides, recyclage, sécurité...).

Au-delà du stockage pour le transport, rappelons que l'Humanité n'est actuellement capable de stocker qu'environ 1 % de sa consommation énergétique. Une transition énergétique vers plus de sources d'énergies renouvelables, intrinsèquement intermittentes et diffuses, nécessitera donc de progresser aussi, par exemple, dans la conception de réseaux de distribution optimisés (smart-grid).

L'énergie est notre bien commun. Nous ne pourrions réussir qu'ensemble.

2 Chimie et transport, quel rapport ?

par François Darchis

On peut se poser la question de savoir si le transport et la chimie ne sont pas deux industries complètement séparées, la chimie n'intervenant que sur quelques éléments comme les plastiques et autres matériaux du véhicule.

Ce chapitre montre qu'une entreprise comme Air Liquide traditionnellement classée dans le domaine de la chimie est concernée au-delà des matériaux qui composent l'automobile.

L'industriel répond en général à une sollicitation du marché ; il commence donc par se poser la question de savoir quels sont les marchés et voit ensuite en quoi son entreprise, avec son savoir technologique, est capable de satisfaire ces marchés.

Dans le domaine des transports, les marchés, ceux d'aujourd'hui comme ceux de demain sont, étonnants dans la mesure où ils sont et seront créés par la contrainte.

2.1. L'industrie des transports va devoir se réformer

Aujourd'hui, notre société évolue selon des grandes tendances. Ces évolutions ont bien sûr une influence sur nos transports. Tout d'abord, l'une des grandes tendances de notre société que l'on peut citer est l'augmentation de la population mondiale : les projections à 2050 sont à neuf milliards d'habitants, et cette population sera surtout issue

des pays en développement (**Figure 16**). Or, une population plus nombreuse implique **une demande en transports plus importante**.

Ensuite, les conséquences de l'évolution démographique sur les transports résultent non seulement de l'effet d'une augmentation de population mais aussi de celui d'une population qui a des envies, et essentiellement des envies de classes moyennes.

Nous avons vécu ces vingt ou trente dernières années avec l'idée d'une séparation entre d'un côté les classes moyennes dans les pays développés, et du côté des pays émergents, des classes laborieuses fabricant des produits pour les classes moyennes.

Cette vision a tendance à disparaître, et l'appétit pour les produits de classes moyennes comme ceux des industries du parfum, de l'automobile, du textile est désormais plus fort dans les pays dits en développements, qui vivent une accélération de croissance plus forte que ce que l'on a pu connaître en Europe.

Le graphique de la **Figure 17** montre qu'en 2009, 1 200 000 000 de personnes appartenaient à la classe moyenne dans les pays à économie avancée contre 400 000 000 dans les pays émergents. En 2030, il y aura égalité entre les deux, et en 2050, il y aura deux milliards de personnes appartenant à la classe moyenne dans les pays émergents contre un milliard quatre cent millions de personnes dans les pays avancés, c'est-à-dire à peu près autant qu'aujourd'hui.

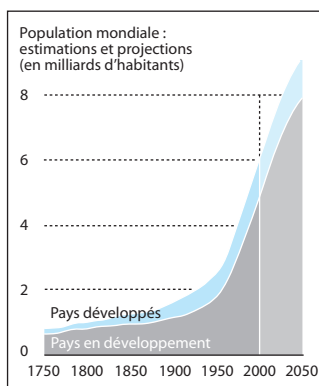


Figure 16

Prévisions d'évolution de la population mondiale de 1800 à 2025.

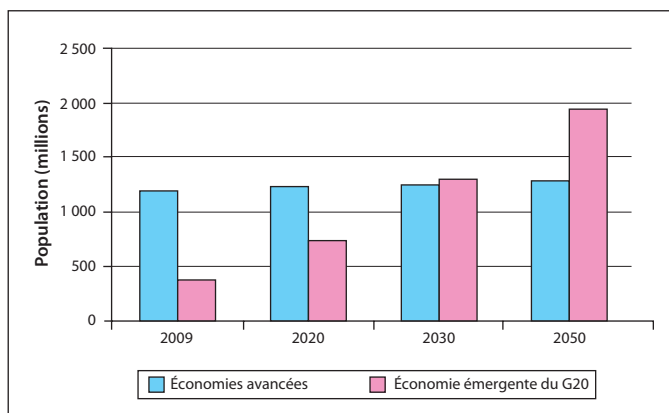
L'appétit, en termes de consommation, de ces deux milliards d'habitants des pays à économie émergente sera égal à l'appétit de consommation que nous connaissons aujourd'hui dans les pays à économie avancée. Évidemment, tout cela entraîne et entraînera des contraintes extrêmement fortes, sur l'alimentaire, sur les loisirs mais également sur le transport avec **une demande plus forte de transports individuels**.

Enfin, la croissance de la population mondiale et de la classe moyenne va de pair avec une urbanisation croissante de cette population (**Figure 18**), qui ne se bornera pas à vivre dans la ville mais y circulera,

Figure 17

Évolution de la taille de la classe moyenne riche sur les cinquante prochaines années.

Source : Carnegie



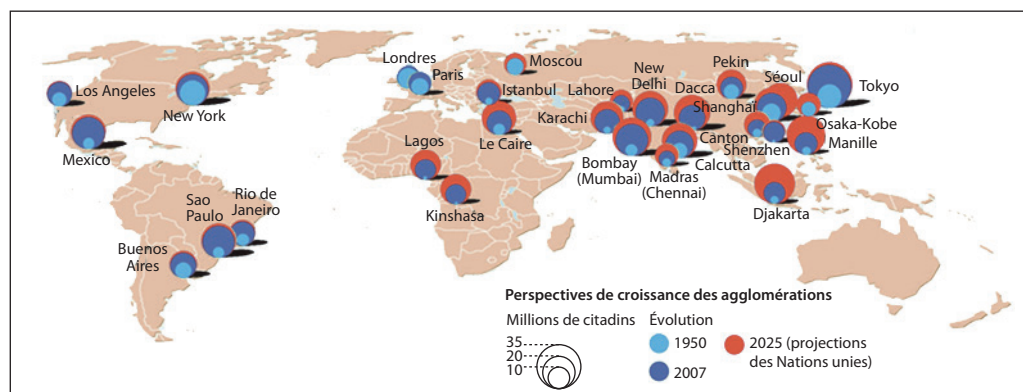


Figure 18

Prévisions à 2025 de l'évolution de l'urbanisation mondiale. Une urbanisation croissante pour une concentration du trafic jamais vue.

Source : World urbanization prospects : the 2007 revision, UNDESA, population division, New York

ce qui entraînera une concentration de trafic jamais vue. La population de la classe moyenne se retrouvera essentiellement dans des villes.

Les prévisions convergent donc sur trois points : plus de monde, avec un fort appétit de consommation de transports, en particulier individuels, dans des zones urbanisées : c'est l'indication d'une catastrophe assurée (**Figure 19**) si rien n'est fait :

- embouteillages géants et récurrents, bruit permanent ;
- dégradation de la qualité de l'air ;
- changement climatique.

On commence déjà à atteindre les limites du système actuel de transports : par exemple en Chine, quand Beijing ou Shanghai sont touchées par la brume sèche (brouillard de pollution), il est impossible de vivre et respirer sainement.

En tant qu'industriel et en tant qu'entreprise technologique, Air Liquide se pose la question suivante : y aurait-il de nouvelles technologies à introduire pour éviter cette catastrophe ? Comment pouvons-nous contribuer à relever ce défi ?

2.2. Un défi à l'échelle mondiale que relève de l'Europe

C'est l'Europe qui a été la première à se poser la question de savoir comment réduire les émissions de CO₂, au delà du protocole de Kyoto. L'Europe a agité dans ce sens, d'une part parce qu'elle a une forte implantation de l'industrie de l'automobile, et d'autre part parce qu'elle possède une conscience citoyenne assez forte, liée aux démocraties qui la composent.

Le graphique de la **Figure 20** montre que l'objectif de l'Europe est une réduction globale de 80 % des émissions de gaz à effet de serre d'ici à 2050, et que l'un des secteurs qui a le plus fort potentiel de réductions de ses émissions est celui du transport.

Ainsi, on peut atteindre dans le secteur de l'énergie entre 95 % et 100 % d'abattement⁵, mais seulement 20 % dans l'agriculture, car il est vrai que dans ce secteur, les baisses d'émissions sont plus com-

5. Voir l'ouvrage *Chimie et enjeux énergétiques*, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2013.



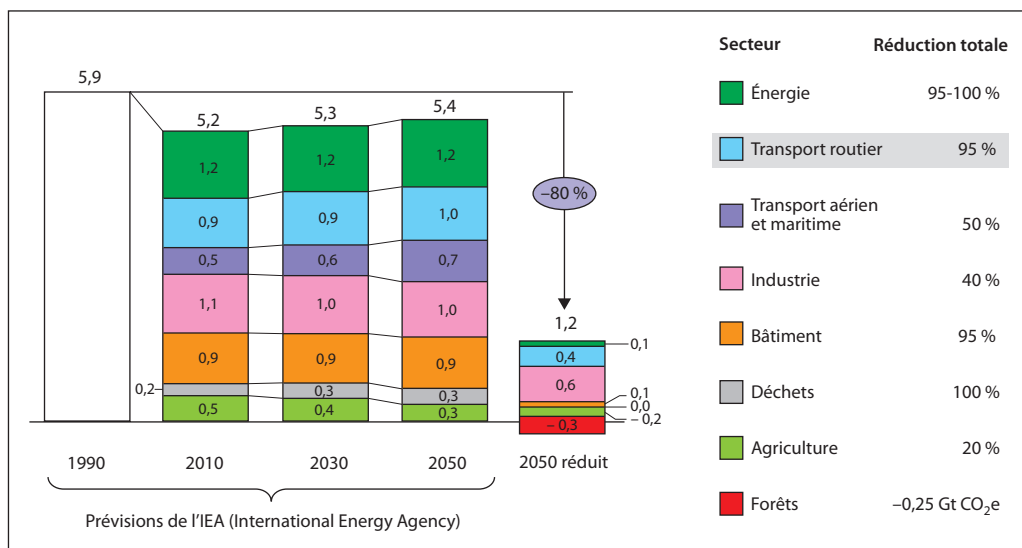
Figure 19

Changement climatique, saturation, embouteillage, dégradation de la qualité de l'air... l'industrie du transport de nos jours rencontre des limites !
Crédits : Licence CC-BY-2.0, NOMAD

Figure 20

Objectifs des réductions d'émissions de gaz à effet de serre en Europe par secteur d'ici 2050. L'Europe s'engage à réduire de 95 % des émissions de CO₂ pour les transports routiers.

Source : www.roadmap2050.eu



pliquées à réaliser : une vache émettra toujours autant de méthane que par le passé, d'autant qu'il y aura de plus en plus de vaches !

En ce qui concerne l'habitat, cela s'améliorera progressivement mais la volonté de l'Europe est que l'industrie du transport réduise ses émissions au delà des 80 % prévus, avec comme objectif 95 % pour les transports routiers. L'industrie de l'automobile en 2050 devra donc être capable d'émettre 95 % d'émissions de CO_2 en moins par rapport aux années prises en référence, sachant que la population sera à peu près la même, donc que l'on aura à peu près le même nombre de personnes à transporter sur à peu près les mêmes distances. C'est donc un enjeu absolument colossal.

2.3. La voiture à hydrogène est-elle une réponse possible ?

La **Figure 21** permet de comparer différentes motorisations de voitures en fonction de critères facilement compréhensibles pour chacun ; c'est-à-dire d'une part les émissions en gramme de CO_2 par kilomètre du puits à la roue (de l'extraction et de la synthèse du carburant ou du vecteur d'énergie jusqu'à son utilisation dans le moteur) et d'autre part l'autonomie. L'autonomie est le vrai défi du transport : nous voulons tous aller à l'endroit qui nous fait envie, sans devoir nous restreindre au niveau du transport. De plus, la réflexion ne peut pas se limiter au transport urbain car c'est une vue

de l'esprit de considérer que tout le monde aura deux voitures, une pour la ville et une seconde pour aller d'une ville à une autre. Les contraintes des transports inter-city et intra-city devront donc converger.

Aujourd'hui, nous utilisons l'essence et le diesel, qui permettent une autonomie de l'ordre de mille à mille trois cents kilomètres. La moyenne des émissions de ces véhicules, aujourd'hui de 190 g de CO_2 par km peut au mieux d'après les constructeurs baisser à 100 g de CO_2 par km d'ici 2050 (**Figure 21**), ce qui est loin de l'objectif fixé pour les transports routiers (-95 % c'est-à-dire 10 g CO_2 /km). Par ailleurs, pratiquement tous les cinq ans, il y a une diminution du niveau d'émissions autorisées par les normes Européennes.

L'hybride permet de diminuer les émissions tout en conservant une assez grande autonomie. En 2050, les véhicules hybrides devraient être autonomes sur 1 000 à 1 200 km mais ils n'ont pas le potentiel d'atteindre les 95 % de réduction d'émissions puisqu'au-delà de 200 km au plus, la propulsion se fait *via* le moteur thermique et l'essence ou le diesel, ce qui émet autant de CO_2 qu'un véhicule classique (le mix électrique européen pour l'alimentation de la batterie).

Étant donné le mix électrique européen, le véhicule à batterie émet aujourd'hui environ 60 g de CO_2 par kilomètre. Il a le potentiel d'atteindre l'objectif de 10 g de CO_2 /km en 2050 avec la mise en place de plus d'électricité décarbonée

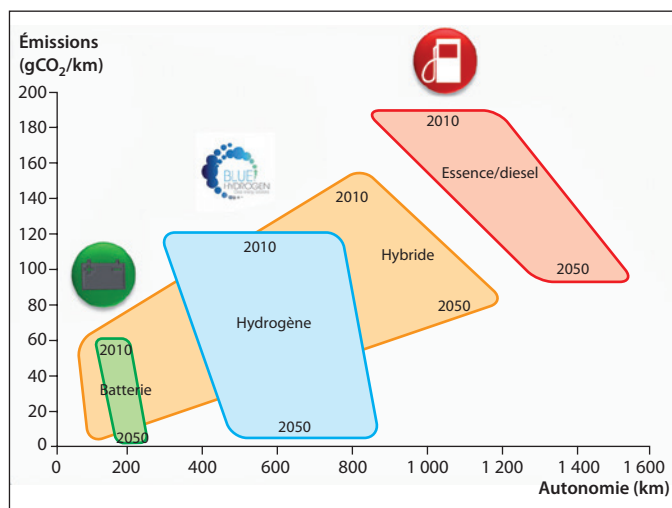


Figure 21

Diagramme de l'émission de CO₂ en gramme de CO₂ du puits à la roue par km, en fonction de l'autonomie du véhicule (constructeurs ayant participé à l'étude qui a permis de produire ce graphique : BMW AG, Daimler AG, Ford, General Motors LLC, Honda R&D, Hyundai Motor Company, Kia Motors Corporation, Nissan, Renault, Toyota Motor Corporation, Volkswagen).

Source : rapport EU coalition

(renouvelable ou nucléaire). Cependant, même en 2050, les constructeurs estiment aujourd'hui que l'autonomie de ce véhicule sera limitée à environ 200 km. Or, il n'est pas possible de demander à l'utilisateur d'un véhicule de ne rouler que deux cents kilomètres afin de respecter ce niveau d'émission.

Une solution possible est l'hydrogène (Figure 21) : on en parle depuis cinquante ans, et pourtant les voitures à hydrogène ne roulent toujours pas en nombre sur nos routes. Il n'empêche qu'aujourd'hui déjà, les voitures à hydrogène fabriquées par les constructeurs ont une autonomie de 600 km, environ pour un plein de trois minutes, et des émissions de CO₂ 20 à 30 % plus faibles que les véhicules à essence ou au diesel. Elles n'émettent que de l'eau au pot d'échappement, ce qui permet de régler le problème de pollution par les particules fines, et sont aussi silencieuses que les voitures à batteries puisqu'elles

sont elles aussi équipées d'un moteur électrique. Ce moteur est alimenté en électricité via une pile à combustible qui assure la transformation de l'hydrogène en électricité. De plus, les 120 g de CO₂/km émis aujourd'hui viennent du fait que l'hydrogène est surtout produit à partir de gaz naturel, procédé qui émet du CO₂. Mais un certain nombre de projets sont en cours pour limiter, voire éliminer la production de CO₂ lors de sa production (séquestration de CO₂, utilisation de biométhane dans le process de réformage, électrolyse avec électricité décarbonée ou gazéification de biomasse). Grâce à ces actions, **la voiture à hydrogène a le potentiel d'atteindre l'objectif de réduction de 95 % des émissions en 2050 du puits à la roue (10 g CO₂/km), tout en offrant une autonomie de l'ordre de 600 à 800 km.**

Voici donc le lien que l'on peut faire entre transport et chimie puisqu'à partir du moment où l'on cite le mot hydrogène, on entre dans le domaine de la chimie...

L'hydrogène est une molécule chimique, il faut la produire, la stocker, la distribuer et la convertir (**Figure 22**) en électricité.

L'hydrogène est l'un des atomes les plus abondants de l'univers, mais on le trouve très peu isolé d'autres éléments sous la forme de dihydrogène (H_2), qui est la molécule que l'on utilise pour faire de l'électricité dans une pile à combustible. Cette molécule est cependant facilement synthétisable. La production à partir du gaz naturel est la voie la plus traditionnelle qui permet de concentrer en un seul endroit l'émission de CO_2 . Mais un certain nombre d'autres solutions permettent de produire l'hydrogène :

– la biomasse, peut être utilisée soit pour produire du biométhane qui peut être réformé en H_2 comme le gaz naturel,

soit pour être gazéifiée et produire un syn gaz riche en hydrogène ;

– l'hydrogène peut être fabriqué à partir d'électricité (éolien, photovoltaïque et centrales thermiques, nucléaire) ;

– le procédé de fabrication d'hydrogène à partir de gaz naturel peut être complété par des moyens de captage et de séquestration du CO_2 .

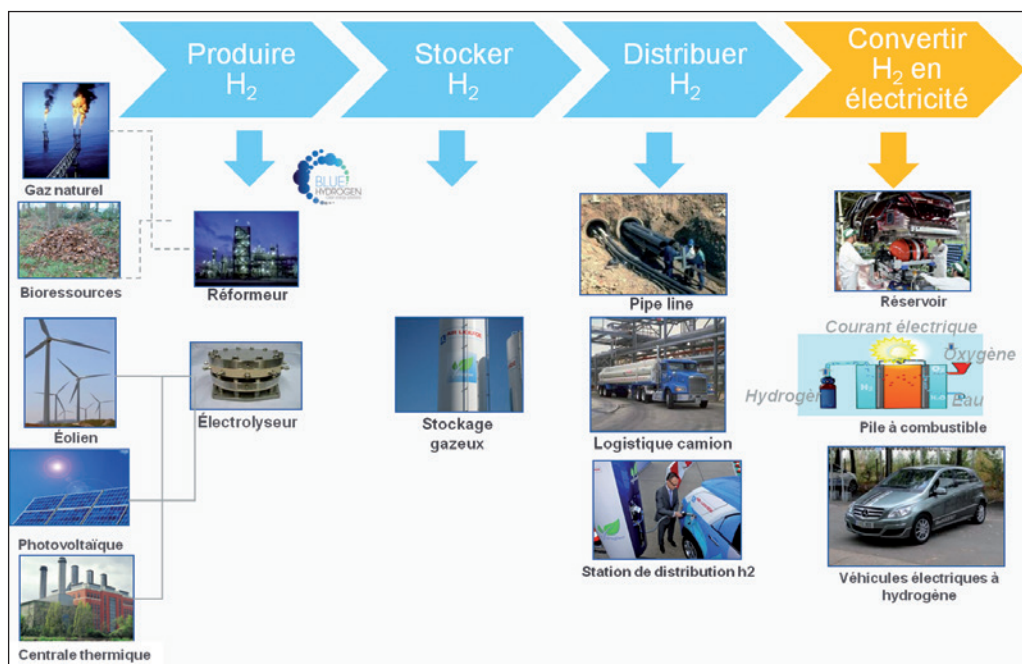
Produire de l'hydrogène n'est pas difficile : Air Liquide par exemple a aujourd'hui un chiffre d'affaires de l'ordre de 1,5 milliards d'euros de production d'hydrogène pour le raffinage essentiellement.

Une fois la molécule produite, il faut la stocker, et deux options sont possibles : à l'état liquide ou gazeux. L'état liquide est un peu compliqué à gérer car il faut se placer à des températures extrêmement basses. Le stockage

Figure 22

Le cycle de production d'électricité à partir de l'hydrogène.

Source : Air Liquide
(sauf centrale thermique, réservoir et véhicule électrique à hydrogène)



gazeux est la solution la plus simple, l'hydrogène se comprime assez bien à 700 bars. Distribuer l'hydrogène n'est pas un souci. Aujourd'hui, il est distribué par pipeline et camions.

La dernière étape est la conversion de l'hydrogène en électricité, et c'est le domaine de l'électrochimie que maîtrisent les fabricants de l'automobile qui sont à la recherche de la meilleure pile à combustible.

La pile à combustible

La pile à combustible, à la différence de la pile lithium-ion ou tout autre pile, est faite de matériaux relativement simples. À une électrode, l'hydrogène est dissocié : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$. Les électrons libérés circulent dans le circuit extérieur vers l'autre électrode, où ils réagissent avec l'oxygène de l'air : $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$.

Dans la pile, le courant est assuré par les ions H^+ qui migrent à travers une membrane et réagissent à l'électrode alimentée en air pour former de l'eau : $4H^+ + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O$.

Le principe de la pile à combustible est simple, mais néanmoins, la rendre compétitive est encore difficile (Figure 23). Les véhicules équipés de pile à combustible sont encore aujourd'hui très

chers car ils sont produits en petit nombre, mais ils ont un potentiel de réduction de coût de l'ordre de 90 % d'après les constructeurs (rapport EU coalition).

Actuellement, l'hydrogène coûte déjà le même prix que le fioul à condition que la station qui le distribue ait un passage important : s'il faut environ huit litres d'essence pour rouler cent kilomètres, cela coûte hors TVA environ $8 \times 1,2 \text{ €} = 10 \text{ €}$. Or, pour rouler 100 km, un véhicule hydrogène consomme 1 kg d'hydrogène à 10 € si la station est beaucoup utilisée.

Donc le coût total de possession d'une voiture à hydrogène est aujourd'hui beaucoup plus élevé que celui d'un véhicule essence ou diesel.

En plus du prix qui est l'élément qui prime, la compétitivité d'une nouvelle technologie dépend d'autres facteurs car les consommateurs ne veulent pas changer leurs habitudes :

- le premier point est la sécurité hydrogène (véhicule et pompe);
- la fiabilité : la station d'hydrogène et le véhicule doivent être toujours disponibles ;
- la proximité : il doit y en avoir partout ;
- la rapidité : le plein d'hydrogène doit pouvoir être fait en quelques minutes.

Figure 23

Compétitivité prix et hors prix de la filière à hydrogène.

Photos : Air Liquide/Fabien Mangeot



Le champ des contraintes n'est pas négligeable, et il en est de même actuellement pour la voiture électrique pour laquelle peu de clients sont prêts à accepter qu'elle se recharge en huit heures.

Rendre la voiture à hydrogène compétitive représente donc un défi pour lequel il faut prendre un cocktail impressionnant de mesures qui concernent :

- d'abord **la proximité** : il faut avoir une distribution géographique des stations qui permette de circuler sans contrainte. Cela repose sur une décision politique car la seule possibilité pour arriver à cette fonction est la puissance publique. C'est ce qui est fait en Allemagne (**Figure 24**), mais ce n'est pas encore le cas en France. En Allemagne un programme associe l'ensemble des partenaires Daimler, Shell, Total, OMV, Linde et Air Liquide, pour installer d'ici 2070 un réseau de remplissage hydrogène cohérent qui permettra de traverser le pays sans rencontrer de souci de remplissage, sachant qu'une fois que l'on est arrivé à la station, la vitesse de remplissage demeure la même que

pour un véhicule diesel ou essence : en trois minutes le plein sera fait ;

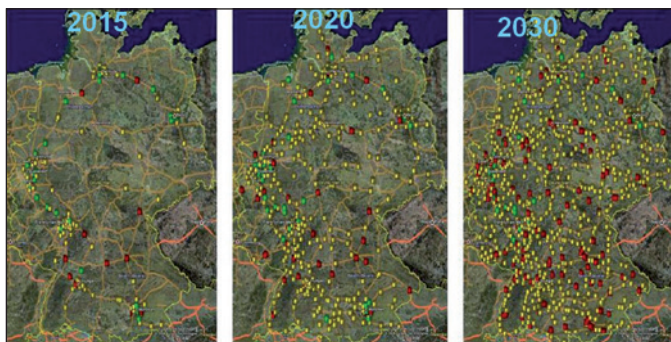
- **le prix** : les automobilistes pourront accepter de payer une voiture « propre » 20 à 30 % plus cher, notamment pour des véhicules du haut de gamme, et les premiers usagers auront envie de démontrer le caractère vert comme c'est relativement le cas en Allemagne. Pour cela, l'alliance des constructeurs automobiles est absolument indispensable. Aujourd'hui, Daimler Renault-Nissan et Ford se sont associés pour co-développer une pile à combustible, et Toyota et BMW sont en train de concevoir l'ensemble de la chaîne de propulsion ;

- pour **la sécurité**, beaucoup de travaux sont en cours, essentiellement normatifs de concert avec les autorités, notamment au niveau de l'Europe ;

- pour **la fiabilité**, des programmes sont en cours de démonstration. On passera systématiquement par des programmes qui mettront des véhicules sur la route et qui démontreront en particulier à la population que ni la sécurité ni la fiabilité ne sont à mettre en cause.

Figure 24

Exemple de plan de distribution de stations à hydrogène en Allemagne (objectif H₂ Mobility Germany) : on commence par les grandes agglomérations et les grands axes qui relient entre elles avant de mailler tout le territoire.



2.4. Le développement durable des transports automobiles représente un énorme défi industriel

Les solutions existent, notamment la voiture à hydrogène, mais comme pour le « Guépard » : *« pour que rien ne change il faut tout que tout change »*.

À savoir que pour que chacun puisse prendre la voiture, aller à l'endroit où il veut, avoir l'autonomie, l'utiliser en pleine sécurité, se sentir bien dans la voiture électrique, il faut tout changer.

Un industriel de la chimie comme Air Liquide est un ac-

teur de ce changement parmi tant d'autres : les autorités, pour tout ce qui concerne l'aspect réglementaire ; les pétroliers, qui devront construire des stations hydrogène ; d'autres industriels du gaz pour mettre les technologies à disposition, ainsi que les constructeurs automobiles.

Il faut que tout change :

- la perception des consommateurs ;
- les acteurs ;
- la technologie ;
- le modèle d'affaire.

...un énorme défi pour l'industrie.