

# Procédés de conversion d'énergie : batteries, piles à combustible et procédés non électriques

François Lopicque (*coordinateur*), Michel Cassir, Thierry Chartier, Laurence Croguennec, Michel Dirand, Pierre-Marie Geffroy, Alain Levasseur et Rose-Noëlle Vannier

**Résumé** Le monde de l'énergie et de sa conversion est un domaine qui intéresse fortement les ingénieurs chimistes, notamment quand cette conversion s'accompagne d'une transformation de la matière. Pour les exemples de technologies concernées – batteries, piles à combustible et procédés de récupération de l'énergie, hydrogène et biomasse –, deux approches des travaux entrepris dans les écoles de la Fédération Gay-Lussac sont décrites : les avancées en sciences chimiques et des matériaux, et la contribution des sciences de l'ingénieur.

**Mots-clés** Conversion d'énergie, batteries, piles à combustible, hydrogène, biomasse, récupération d'énergie.

**Abstract** **Processes for energy conversion: batteries, fuel cells and non-electrical processes**

The domain of energy and of its conversion is of a tremendous interest to chemical engineers, in particular when this conversion is accompanied by the transformation of matter. For the examples of the concerned technologies – namely batteries, fuel cells, processes for energy recovery, hydrogen and biomass –, two complementary investigation approaches are described: advances in chemistry and material sciences, and contribution of engineering sciences.

**Keywords** Energy conversion, batteries, fuel cells, hydrogen, biomass, energy recovery.

Le thème de l'énergie, à travers la lorgnette des ingénieurs chimistes, passe systématiquement par sa conversion, de manière liée à la transformation chimique de la matière : c'est le cas notamment des piles, des accumulateurs et des piles à combustible dans lesquelles, selon les besoins de l'utilisateur, on passe de l'énergie chimique à l'énergie électrique, avec le quasi inévitable dégagement de chaleur. D'autres procédés et techniques ne sont pas liés à l'électricité, mais reposent sur la conversion de la chaleur en énergies chimique ou mécanique. Cette différence sera utilisée dans le plan de cet article. Comme nous le décrivons par la suite, deux approches complémentaires sont menées dans les travaux de recherche :

- la mise au point de nouveaux matériaux, de nouveaux systèmes, ainsi que leurs caractérisations physiques ou physico-chimiques ;
- des études de procédés à proprement parler, selon des méthodes qui relèvent davantage des sciences de l'ingénieur.

Les équipes de recherche impliquées émergent à différents programmes du CNRS, de l'ANR ou de l'Ademe par exemple, en parallèle à des travaux plus finalisés en partenariat avec le milieu industriel. De plus, leur adhésion à différents groupes de recherche du CNRS (GdR) à travers la mise en commun, l'échange d'expériences et de connaissances technologiques ou plus conceptuelles lors de réunions de travail, leur permet de progresser et de mieux se situer dans le contexte national ou international. Les documents disponibles de certains GdR se sont avérés être une mine d'informations dans la rédaction de cet article. Toutefois, il faut

reconnaître que la synthèse entreprise ici est loin d'être exhaustive. Pour chaque thématique décrite, le principe de la méthode ou de l'objet est rappelé, ainsi que les verrous scientifiques et technologiques qui en freinent le développement, avant la présentation de quelques travaux actuels des écoles de la Fédération Gay-Lussac. D'avance, que des collègues actifs et bien reconnus dans leur domaine, mais non cités dans ce bref panorama, veuillent bien nous excuser.

## Procédés de conversion électrique de l'énergie

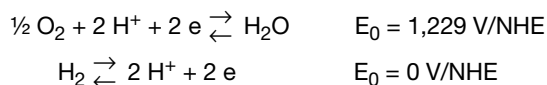
Dans cette rubrique interviennent piles et accumulateurs, ainsi que les procédés continus tels que les électrolyseurs de l'eau et les piles à combustible. Les travaux relatifs aux premiers convertisseurs seront décrits dans un paragraphe spécifique auquel nous ajoutons quelques éléments relatifs au stockage et à la gestion de l'énergie électrique que sont les condensateurs. Pour tous les procédés de conversion électrique de l'énergie, deux variables sont d'importance dans ces systèmes : la tension entre les électrodes, et le courant consommé ou délivré, directement proportionnel au flux de matière selon la loi de Faraday. De plus, les pertes inévitables de rendement dans ces opérations de conversion d'énergie (électricité ↔ chimie) correspondent à un dégagement de chaleur qu'il sera possible de valoriser dans certains cas.

Piles et électrolyseurs peuvent être considérés comme des procédés réalisant des opérations inverses l'un de l'autre : la pile est une source d'électricité, l'électrolyseur produisant des gaz, ici l'hydrogène et l'oxygène.

Bien que d'autres systèmes redox puissent être considérés, prenons ici l'exemple du système suivant :



L'eau est décomposée en hydrogène et oxygène avec un potentiel standard de 1,229 V, valeur calculée sur la base de la variation d'enthalpie libre dans les conditions suivantes :



Cette tension réversible diminue légèrement avec la température, atteignant environ 1,17 V à 100 °C et inférieure à 1,00 V à 800 °C. Dans les faits, en raison des irréversibilités liées aux réactions aux électrodes et de la chute ohmique entre anode et cathode, la tension à appliquer à un électrolyseur est largement supérieure au minimum thermodynamique, atteignant 1,4 V à 800 °C et excédant nettement 1,5 V dans les systèmes à des températures pas trop éloignées de l'ambiante, alors que des piles à combustible à hydrogène délivrent des tensions généralement inférieures à 0,8 V.

**Cas des électrolyseurs** : l'électrolyse, procédé électrochimique de référence, est pour la conversion d'énergie centrée sur la production d'hydrogène et d'oxygène. En dépit de l'importance grandissante de ce domaine avec la technologie classique fonctionnant en solution concentrée d'hydroxyde de potassium, à 70 °C et sous pression, ou des systèmes plus récents dérivés de technologies piles à combustible, nous avons préféré dans le second paragraphe nous focaliser sur les piles à combustible. Il est probable qu'à court ou moyen terme, il sera nécessaire d'ajouter un important paragraphe sur ce convertisseur d'énergie électrique, probablement couplé avec des réacteurs nucléaires et/ou des piles à combustible.

## Piles, accumulateurs et supercapacités

Rappelons qu'une pile convertit l'énergie chimique en énergie électrique de façon irréversible, alors que cette conversion est réversible pour un accumulateur. La batterie associe des piles ou des accumulateurs, le plus souvent en série pour avoir une tension plus élevée. Enfin, bien que les condensateurs et supercapacités n'assurent pas la conversion d'énergie, ils sont fréquemment mis en jeu dans les systèmes de conversion d'énergie électrique et un paragraphe leur est consacré à ce titre.

### Piles et accumulateurs

Les travaux de recherche entrepris dans les écoles de la Fédération Gay-Lussac consistent principalement en la synthèse, la caractérisation des matériaux et des mécanismes susceptibles d'intervenir dans le fonctionnement des batteries et microbatteries à intercalation. Ces systèmes électrochimiques mettent en jeu deux électrodes et un électrolyte (solide ou liquide) qui doivent présenter un ensemble de propriétés spécifiques. Les matériaux étudiés dans le groupe sont des matériaux d'intercalation (électrodes), des conducteurs ioniques (électrolytes solides) ou des conducteurs électroniques (additifs conducteurs à l'électrode). Ces recherches, réalisées sur des matériaux modèles et/ou sur des matériaux proches des utilisations, visent à comprendre l'ensemble des mécanismes intervenant lors du fonctionnement d'une batterie, mais aussi à proposer de nouveaux matériaux et à optimiser les matériaux existants (substitution et modification de surface). Pour mener à bien l'ensemble de

ces travaux, l'électrochimie des solides doit être complétée par tout l'éventail des techniques de la chimie du solide. Ainsi, en vingt ans, un domaine qui était dominé par les électrochimistes est devenu l'apanage des chimistes du solide. Une part importante des activités concerne la recherche de voies de synthèse, notamment pour la préparation de couches minces. Une autre partie, elle aussi essentielle, est la caractérisation des produits obtenus au moyen de la diffraction (rayons X, neutrons et électrons), l'électrochimie des solides, la détermination des propriétés de transport électronique et ionique, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide et la modélisation par des méthodes *ab initio*.

Les matériaux mis au point se présentent sous forme de poudres (pour les applications en batteries alcalines ou lithium-ion) ou sous forme de couches minces (pour les applications en microbatteries tout solide). Les caractérisations sont réalisées sur les matériaux directement issus de la synthèse ou ayant subi un cyclage électrochimique<sup>(1)</sup> en (micro)batterie. Dans le cas de matériaux proches de l'application, la caractérisation de matériaux ayant fonctionné dans des batteries prototypes peut aussi être réalisée en collaboration avec des partenaires industriels. Ces travaux ne se limitent pas exclusivement aux propriétés intrinsèques des matériaux, mais concernent également leur évolution dans les systèmes électrochimiques (interaction avec l'électrolyte, stabilité chimique et thermique...). La stabilité chimique et thermique est essentielle du point de vue appliqué car elle conditionne la durée de vie et la sécurité des systèmes.

Quatre sujets principaux sont étudiés en particulier :

- la synthèse et la caractérisation de matériaux d'électrode et d'électrolytes solides pour microbatteries ;
- la synthèse et la caractérisation d'oxydes lamellaires de type  $A_x\text{MO}_2$  (A : ion alcalin et M : métal de transition), certains d'entre eux étant des matériaux d'électrode positive ou des additifs conducteurs de choix pour les accumulateurs lithium-ion et Ni-MH, mais également des matériaux thermoélectriques étudiés dans de nombreux laboratoires ;
- la caractérisation par spectroscopie RMN du solide de matériaux pour batteries (RMN des noyaux Li, Co, H, P, F...), avec la compréhension des interactions mises en jeu, notamment grâce à l'appui de calculs théoriques ;
- l'étude fine des mécanismes d'intercalation : couplage à l'échelle locale des transferts ioniques et électroniques.

#### • Les matériaux pour microbatteries

Une microbatterie est une batterie tout solide préparée par dépôts successifs de différentes couches minces dont l'épaisseur varie de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$ . L'empilement complet qui inclut les couches actives et l'encapsulation ne dépasse pas 15  $\mu\text{m}$ . La première spécificité d'une microbatterie par rapport à une batterie massive provient donc de l'utilisation de techniques d'élaboration spécifiques : principalement la pulvérisation cathodique ou l'évaporation. La seconde spécificité concerne le choix des matériaux « actifs », et en particulier de l'électrolyte solide qui est inorganique et généralement amorphe. Les recherches actuelles consistent à concevoir, préparer et caractériser de nouveaux matériaux actifs (matériaux d'électrodes et électrolytes) utilisables dans ces systèmes, en prenant en compte leur complémentarité et leur compatibilité avec les autres couches en contact. Ces recherches sont menées en étroite collaboration avec des industriels tels que STMicroelectronics ou HEF, et des centres de recherche (CEA-LITEN Grenoble). Les travaux résultent d'une expertise acquise depuis trente ans et connaissent

aujourd'hui un fort regain d'intérêt dans la communauté internationale du fait de leur intégration dans les systèmes microélectroniques.

Les oxysulfures de titane, matériaux qui ne peuvent pas être obtenus sous forme massive, sont actuellement utilisés à l'électrode positive de microbatteries en cours de développement industriel. Une stœchiométrie proche de «  $TiX_3$  » ( $X = O + S$ ) peut être obtenue avec la présence simultanée de soufre sous la forme  $S^{2-}$  et de paires disulfures  $S_2^{2-}$ . L'intercalation du lithium dans ce type de matériau s'accompagne dans un premier temps de la réduction de  $S_2^{2-}$  en  $S^{2-}$  puis, dans un second temps, de la réduction des ions  $Ti^{4+}$ , confirmant ainsi la participation des anions aux phénomènes d'oxydoréduction mis en jeu [1]. Le pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ) présente également de nombreux avantages comme matériau d'électrode positive; le vanadium ayant plusieurs degrés d'oxydation accessibles ( $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ), ce matériau peut insérer jusqu'à trois ions lithium par  $V_2O_5$  et peut être facilement déposé sous la forme de couches minces par pulvérisation cathodique. Une excellente tenue en cyclage est observée pour les couches amorphes, quelles que soient les conditions de cyclage. Des couches dopées  $M_xV_2O_5$  ont également été préparées par co-pulvérisation cathodique; cette évolution de la composition a permis une augmentation de capacité de l'ordre de 30 %. Ces excellents résultats ont conduit à un dépôt de brevet.

Des électrolytes solides amorphes conducteurs des ions lithium, dérivant de verres oxydes conducteurs ioniques ( $B_2O_3-Li_2O$ ) et préparés sous la forme de couches minces, ont également été étudiés. La nitruration partielle des couches d'oxydes, réalisée durant la synthèse par pulvérisation cathodique sous azote, a permis d'accroître leur conductivité ionique.

#### • Les matériaux pour batteries

Une batterie peut être considérée comme un réacteur chimique fonctionnant à température ambiante, au sein duquel les réactions sont loin de l'équilibre thermodynamique (matériaux métastables). Si la réaction de base, associée à la charge/décharge, a une cinétique rapide (de quelques minutes à quelques heures), des réactions parasites (réorganisations structurales, réactions aux interfaces) relativement lentes peuvent prendre une importance considérable tout au long de la vie du système. Il est donc impératif d'avoir une connaissance détaillée de tous les processus susceptibles d'intervenir tout au long du fonctionnement d'une batterie. Ceci impose de réaliser des études électrochimiques, structurales et physiques extrêmement « pointues » sur les matériaux. Cette approche, réalisée à la fois sur des matériaux modèles et sur des matériaux réellement utilisés dans les batteries, a permis des avancées significatives dans le domaine. Quelques exemples des résultats les plus récents, obtenus sur des oxydes de métaux de transition de structure lamellaire ou spinelle et sur des phosphates de métaux de transition, sont donnés ci-après.

Le système  $Li_xCoO_2$  reste le matériau d'électrode positive le plus utilisé dans les batteries lithium-ion. Il présente le plus souvent des défauts structuraux résultant d'une surstœchiométrie en lithium ( $Li_{1+\delta}Co_{1-\delta}O_{2-\delta}$ ). Ces défauts ont été mis en évidence pour la première fois par une étude par spectroscopie RMN du solide du noyau Li [2].  $LiCoO_2$  « parfaitement » stœchiométrique existe mais il est délicat à préparer; l'absence quasi totale de défauts

structuraux entraîne une transition isolant-métal dès le tout début de l'oxydation par désintercalation du lithium. La phase métallique ainsi formée joue alors le rôle de drain électronique et accroît la cinétique de réaction. Une nouvelle génération d'oxydes de métaux de transition a été récemment proposée comme une alternative à  $LiCoO_2$ : les phases  $Li(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})O_2$  riches en  $Ni^{2+}$  et  $Mn^{4+}$  présentent en effet une grande stabilité thermique à l'état désintercalé (*i.e.* à l'état chargé de la batterie) qui, associée à de bonnes performances en batteries lithium-ion, permet de les utiliser dans les grosses batteries des véhicules électriques et hybrides [3]. Deux voies sont explorées pour tenter d'accroître encore la stabilité chimique et thermique de ces matériaux à l'état chargé de la batterie ainsi que leurs performances en puissance (*i.e.* à des régimes de cyclage très élevés): une modification de composition *via* une substitution partielle, et la modification de surface des matériaux actifs. Ces travaux sur les oxydes lamellaires ont été réalisés en étroite collaboration avec les industriels Saft et Umicore, ainsi qu'avec le CNES. Les recherches sur les matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion s'orientent aujourd'hui vers des matériaux polyanioniques de type phosphates de métaux de transition.  $LiFePO_4$  présente par exemple une structure particulièrement stable, même à l'état chargé de la batterie. La désintercalation du lithium de  $LiFePO_4$  se produit *via* une réaction biphasée; alors que les deux phases limites sont isolantes ionique et électronique, la cinétique de réaction est paradoxalement élevée. Lorsque la réaction est initiée, elle se propage très rapidement. La forte concentration de porteurs de charges (électrons et lacunes de lithium) au niveau de l'interface entre les deux phases, leur transfert couplé et les fortes distorsions locales dues aux différences de volume entre  $LiFePO_4$  et  $FePO_4$  conduisent à une cinétique d'intercalation très rapide au niveau de l'interface; celle-ci se déplace alors très rapidement dans le cristal. Ce mécanisme original, dénommé « domino-cascade », a permis de comprendre comment un tel matériau peut présenter d'aussi bonnes performances en batterie, même à des régimes très élevés [4].

La recherche d'additifs conducteurs électroniques à l'électrode positive de batteries Ni-MH, pouvant amener les électrons sur chaque grain de l'hydroxyde de nickel et stables en milieu alcalin dans tout le domaine de potentiel, est un challenge essentiel pour accroître la durée de vie des batteries nickel-hydrure métallique. En collaboration avec le milieu industriel, les travaux entrepris sur divers oxydes de cobalt ont donné lieu à un dépôt de brevet, permettant ainsi la valorisation de phases de type spinelle  $Co_3O_4$  conductrices déposées chimiquement sur des particules d'hydroxyde de nickel électroactif. Ces phases originales sont lithiées et protonées et contiennent des ions cobalt tétravalents dans le sous-réseau octaédrique de la structure spinelle, ceux-ci étant à l'origine de la conductivité électronique élevée de ces oxydes ( $10^{-1}$  à  $10^{-2}$   $S.cm^{-1}$  à température ambiante). Le cobaltite de sodium  $Na_{0,60}CoO_2$  est également très prometteur, notamment dans des conditions extrêmes de décharge profonde, conditions qui constituent un défi important pour les fabricants de batteries. Ce matériau est en effet converti lors du cyclage en une phase permettant de conserver l'intégrité du réseau conducteur même à bas potentiel [5].

Les batteries au lithium ou lithium-ion fonctionnent suivant les principes décrits *figure 1*. La *figure 2* montre, quant à elle, que la technologie des batteries a largement évolué depuis la classique batterie au plomb!

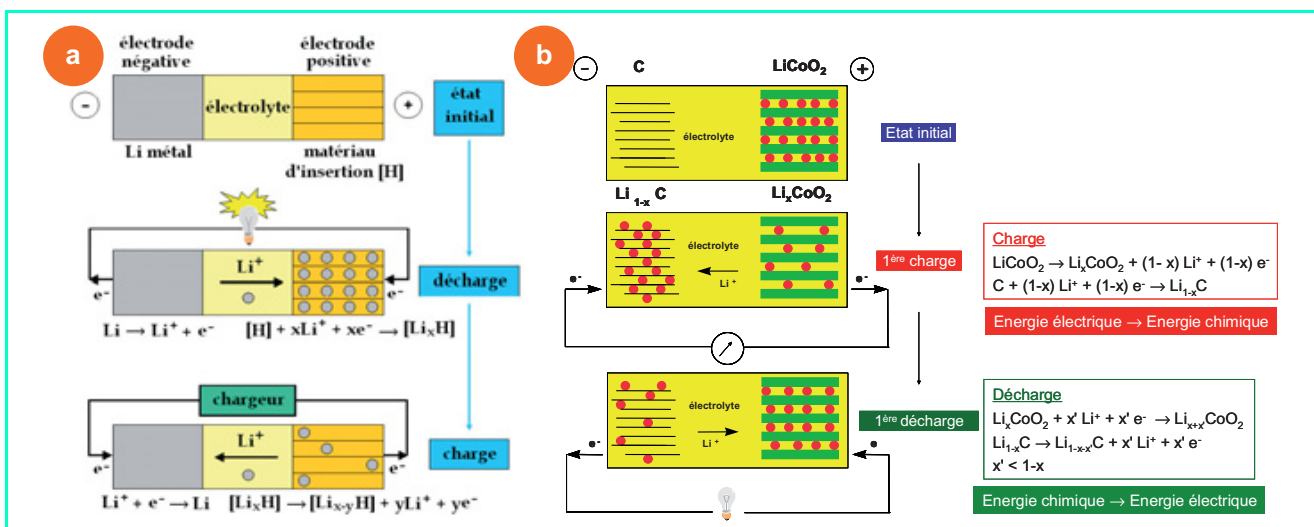


Figure 1 - Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium (a), et d'une batterie lithium-ion (b).

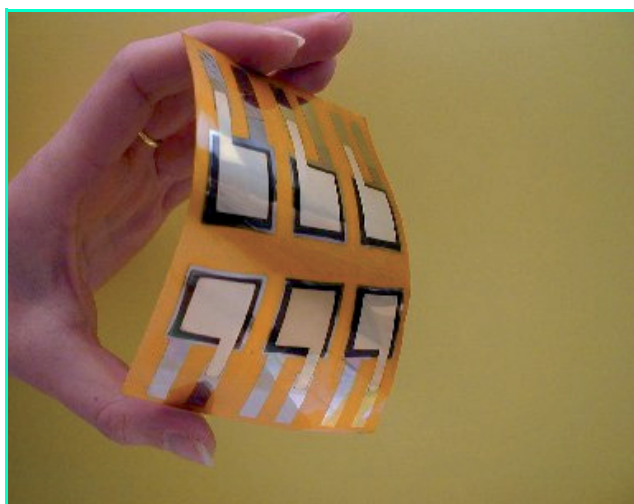


Figure 2 - Microbatteries déposées sur support souple (document HEF).

**Condensateurs et supercapacités**

Les condensateurs hybrides à haute densité d'énergie sont des systèmes originaux de stockage de l'énergie. Ils consistent à associer deux électrodes de grande surface spécifique, à base de matériaux carbonés divisés possédant des surfaces spécifiques comprises entre 500 et 2 000 m<sup>2</sup>/g, entre lesquelles sera placé un matériau diélectrique. L'objectif est de tirer profit de la surface développée par une électrode constituée de ces matériaux divisés pour augmenter les valeurs de capacités traditionnellement rencontrées dans les condensateurs classiques ou électrochimiques.

Ce type de système fait appel à des technologies utilisées à la fois dans le domaine des condensateurs traditionnels et celui des supercondensateurs carbone-carbone. Les systèmes existants aujourd'hui restent proches des condensateurs électrolytiques plus classiques : ils associent en effet une électrode de charbon actif à une électrode d'oxyde de tantale en milieu acide sulfurique. Le principal verrou technologique à dépasser est la maîtrise de l'interface de contact entre le diélectrique et la surface développée par des électrodes poreuses [6]. Le diélectrique doit présenter une surface de contact la plus élevée possible

avec l'électrode, de façon à tirer profit de la grande surface spécifique des électrodes carbonées. Pour cela, la mise en œuvre du diélectrique est une étape cruciale ; plusieurs voies de synthèse peuvent être testées, afin d'obtenir les contacts les plus intimes possibles à l'interface matériau carboné/diélectrique.

Les matériaux utilisés sont des mélanges de charbon actif et de nanotubes de carbone [7] dans un système électrode poreuse/polyéthylène dont la capacité surfacique est doublée par rapport à celle d'un condensateur plan utilisant le même film de polyéthylène métallisé des deux côtés : 100 μF/cm<sup>2</sup> au lieu de 45 μF/cm<sup>2</sup>. Par ailleurs, les nanotubes de carbone peuvent être utilisés comme additifs dans les électrodes pour les supercondensateurs en diminuant leur résistance ohmique. Hormis les nanotubes, il existe d'autres matériaux de synthèse préparés par pyrolyse de dérivés organiques et possédant une structure poreuse ordonnée [8] : les matériaux micro- et nanoporeux préparés possèdent une capacité de l'ordre de 100 F/g (correspondant à une surface spécifique offerte à la double couche nettement supérieure à 100 m<sup>2</sup>/g).

**Piles à combustible**

La pile à combustible est un convertisseur d'énergie, tout comme une pile, une batterie ou un électrolyseur. Par rapport à ce qui se passe dans les batteries conventionnelles, les réactions mises en jeu s'apparentent davantage à une combustion, avec un combustible – souvent l'hydrogène – et un comburant – qui est généralement l'oxygène. De plus, il s'agit d'un système continu avec des flux d'alimentation en combustible et comburant.

Plusieurs types de piles à combustible existent selon la réaction mise en jeu, la température de fonctionnement, et les natures de l'électrolyte et des ions assurant le passage du courant entre anode et cathode (conduction ionique). Dans tous les cas de figure, une cellule élémentaire est constituée de deux électrodes séparées par une mince couche de matériau électrolytique, les gaz étant distribués par l'intermédiaire de plaques de distribution, appelées plaques bipolaires pour les systèmes à basse température (20-120 °C) ou interconnecteurs (ou encore plaques d'interconnexion) pour les piles à plus hautes températures. De plus, puisque chaque cellule délivre une tension comprise entre 0,5 et 1 V, les cellules sont généralement montées en empilements



(« stacks ») de cellules en série, pour obtenir un niveau de tension plus proche du niveau d'utilisation souhaitée. Enfin, en termes d'efficacité énergétique, une cible à atteindre est de 1 kW<sub>e</sub> par kg de stack, soit environ 2 kW<sub>e</sub> par litre.

### Piles à combustible à basse température

Il existe plusieurs types de piles à combustible à « basse température ». La pile à acide phosphorique ne fait plus l'objet d'études scientifiques ou technologiques, du moins pas en France. Les autres piles à combustible sont à électrolyte membrane polymère (PEMFC). Pour la plupart, la membrane électrolyte, d'une épaisseur actuellement de l'ordre de 15 à 50 μm, est un échangeur cationique : l'hydrogène est oxydé en protons H<sup>+</sup> qui migrent vers la cathode pour participer à la réduction de l'oxygène en eau. Les électrodes sont de fines couches de matériau carboné poreux (10-20 μm) dans lequel est dispersé le catalyseur sous forme de clusters nanométriques. Une couche d'un matériau carboné inerte mais conducteur, appelée « couche de diffusion », permet la répartition des gaz réactifs vers la structure des électrodes. La réduction de l'oxygène en milieu acide est une réaction lente, pour laquelle on estime communément que le coûteux et rare platine est le catalyseur le moins mauvais. Une vue schématique d'une pile de type PEM à hydrogène est donnée figure 3.

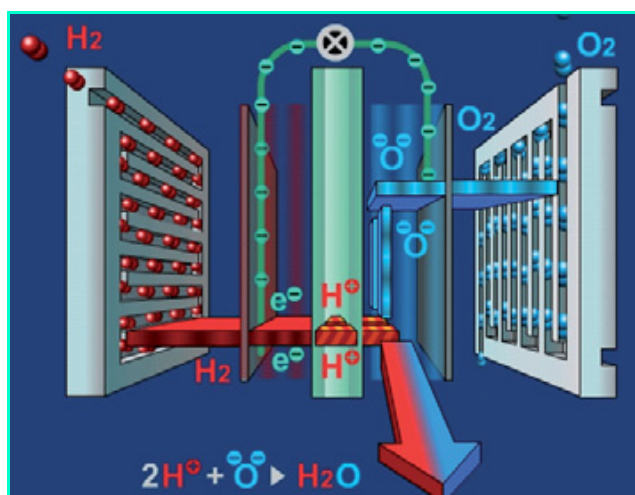


Figure 3 - Principe de fonctionnement d'une pile de type PEM.

D'autres piles à combustible à basse température sont également étudiées :

- les piles alcalines, dans lesquelles le courant résulte de la migration d'ions hydroxydes à travers la membrane anionique ;
- les piles directes à méthanol ou à éthanol : l'alcool est le combustible et se trouve oxydé en CO<sub>2</sub> et en H<sup>+</sup> ; cette solution permet d'éviter la production d'hydrogène en amont. D'autres équipes travaillent également sur l'utilisation de borohydrures à la place d'hydrogène ;
- les biopiles.

Quelques tendances actuelles de recherches menées dans les écoles de la Fédération Gay-Lussac sont décrites ci-après.

#### • Nouveaux matériaux membranaires

Dans la plupart des PEMFC, le matériau membranaire est un polymère fluoré sulfoné (comme le fameux Nafion™ ou d'autres polymères relativement comparables), qui joue le rôle d'un échangeur ionique, grâce aux groupements sulfonates.

Fortement hydrophiles, ils peuvent prendre jusqu'à 40 % en poids d'eau, selon l'activité en eau du gaz en présence. De nombreuses études sont entreprises en vue de trouver de nouveaux matériaux membranaires de conductivité équivalente (entre 0,05 et 0,1 S.cm<sup>-1</sup>), plus résistants et supportant des températures de fonctionnement nettement supérieures à 100 °C – c'est l'objectif d'un réseau européen [9]. Ainsi par exemple, des dérivés de polybenzimidazole dopés à l'acide phosphorique peuvent être utilisés à plus de 120 °C (température plus adaptée aux applications transport des PEMFC) [10]. On travaille également sur la mise au point de polymères fluorés phosphonés. La caractérisation des nouveaux matériaux fait appel à des techniques spectroscopiques (Raman, RMN), physiques (mesure du point de transition vitreuse, analyse thermogravimétrique) et électrochimiques, notamment par spectroscopie d'impédance pour la détermination de la conductivité.

#### • Amélioration des catalyseurs

L'un des objectifs à atteindre pour les catalyseurs de PEMFC est la diminution de la quantité de platine par kW (un des objectifs serait de 0,1 g/kW selon le Department of Energy – DOE, Ministère de l'Énergie américain) ainsi que la tenue dans le temps des catalyseurs. L'activité des catalyseurs est assurée par le matériau lui-même (nature, structure, morphologie) mais aussi par son support : il est par exemple possible de disperser les clusters de platine sur des nanotubes de carbone ou des tissus de carbone [11] en remplacement des matériaux classiques de type Vulcan™. Par ailleurs, l'utilisation de techniques plasmas permet le dépôt de fines électrodes particulièrement actives, même à faible charge de platine [12]. Une vue de l'électrode produite par cette technologie est donnée figure 4.

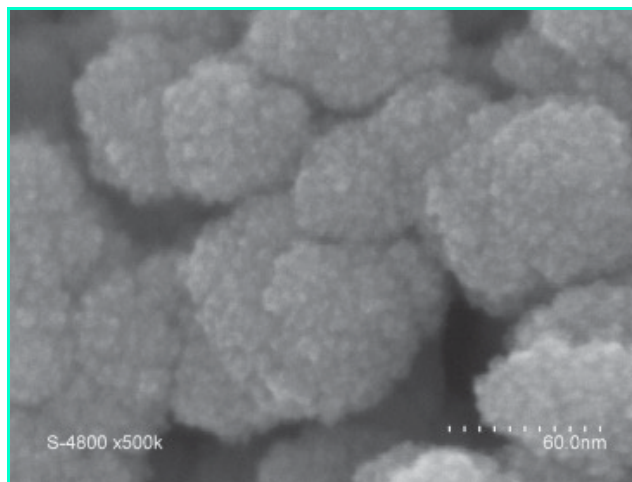


Figure 4 - Vue au microscope électronique à transmission (TEM) du support carboné chargé à 0,01 mg.cm<sup>-2</sup> de platine par pulvérisation plasma [12].

#### • Vieillessement des piles à combustible

En vue de l'utilisation des piles à combustible à grande échelle, il est nécessaire d'en réduire le coût, en diminuant le prix de revient des différents constituants (électrodes, membranes, plaques bipolaires etc.). Par ailleurs, il est crucial d'augmenter la durée de vie des piles afin de rendre la technologie plus fiable : par exemple, une cible à atteindre dans un avenir proche serait de 5 000 heures pour un stack, durée à comparer aux 8 000 heures/an d'un procédé continu. À cette fin, les équipes des écoles de la fédération

travaillent à mieux comprendre les phénomènes de vieillissement dans une pile, vieillissement occasionné par le cyclage de puissance, une humidification des gaz insuffisante, la présence de polluants dans l'air injecté à la cathode (émulsion de l'air urbain pour application embarquée) [13], ou de monoxyde de carbone dans l'hydrogène, comme c'est le cas dans le procédé industriel de vaporeformage de gaz naturel.

• *La pile à combustible en tant que procédé*

La pile à combustible fait aussi l'objet de travaux dans le domaine des sciences de l'ingénieur, en combinant des approches de mécanique des fluides, de thermique (puisque la pile produit de la chaleur), de génie électrique – afin de gérer au mieux le courant continu produit – et d'automatique. Les activités de type « diagnostic » sont également menées, notamment pour la mise en évidence du phénomène indésirable de formation de l'eau liquide dans la structure de la PEMFC : des chercheurs ont ainsi implanté dans la pile un capteur conductimétrique pour le suivi local et en ligne de la formation d'eau liquide dans la pile en fonctionnement, en vue à moyen terme d'améliorer le design des plaques bipolaires pour éviter ce phénomène. En effet, la géométrie de la plaque conditionne l'écoulement des gaz réactifs et leur accès au site catalytique : la pile à combustible peut être considérée et modélisée comme un réacteur en prenant en compte la distribution de temps de séjour dans les plaques bipolaires [14]. Enfin, l'intégration du stack dans le procédé pile à combustible en lui-même, avec reformeur de gaz naturel, boucles de récupération thermique et gestion de l'électricité, fait l'objet d'études dans plusieurs équipes.

• *Biopiles*

Les biofilms, formés à la surface de solides plongés dans l'eau, ont la capacité de catalyser la réduction de l'oxygène. Ce phénomène, observé par des spécialistes de corrosion, est appliqué à une pile à combustible microbienne [15] (figure 5). Les performances du procédé sont encore modestes (environ 0,1 W/m<sup>2</sup>) mais ouvrent la voie de la production d'électricité à partir de résidus organiques ou de biomasse.

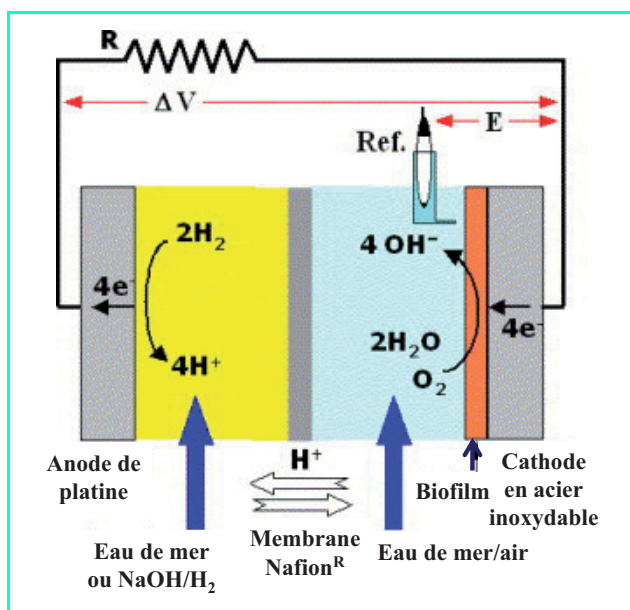


Figure 5 - Principe d'une pile à combustible PEM microbienne (d'après [15]).

**Piles à combustible à haute température**

Les piles à combustible à haute température regroupent deux grandes familles : celles à carbonates fondus, dites MCFC (« molten carbonate fuel cell ») et celles à oxydes solides, dites SOFC (« solid oxide fuel cell »). Les températures de fonctionnement sont de 600-650 °C pour les premières et de 650 à 800 °C pour les secondes. Par rapport aux autres piles à combustible à basse température, elles présentent plusieurs avantages : des catalyseurs coûteux tels que Pt, Pt-Rh etc. sont remplacés par des matériaux plus accessibles (divers oxydes, Ni etc.), CO n'est plus un poison mais un combustible, le rendement électrique est plus élevé (au-dessus de 50 % dans la pratique) et le rendement total de la cogénération (c'est-à-dire la production combinée d'électricité et de chaleur) peut dépasser 80 %. Ces systèmes sont essentiellement envisagés dans le domaine stationnaire, le transport lourd (bateaux, sous-marins, trains...).

• *Piles à combustible à carbonates fondus*

Cette filière technologique, qui repose sur la migration des ions carbonates pour le transport du courant, est également étudiée en France. Le principe est donné en figure 6.

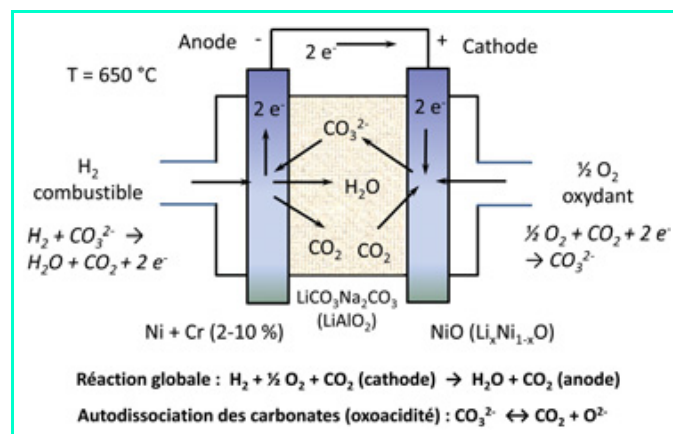


Figure 6 - Cellule unitaire de pile à combustible à carbonates fondus : principe de fonctionnement et matériaux usuels.

Les matériaux d'électrodes sont peu coûteux : nickel renforcé mécaniquement par de faibles ajouts de chrome, voire d'aluminium à l'anode, et nickel généralement oxydé et lithié *in situ* à la cathode. L'électrolyte est un eutectique de carbonates alcalins fondus, à base de carbonate de lithium et de carbonate de potassium (ou de sodium) [16]. L'électrolyte est supporté par de l'aluminate de lithium. On peut observer que la réduction d'oxygène se fait en présence de dioxyde de carbone, lequel est produit à l'anode et réinjecté à la cathode. Il faut souligner que les carbonates fondus se comportent comme n'importe quel solvant et, de la même façon que l'eau, subissent en tant qu'oxobase une autodissociation en dioxyde de carbone (oxoacide selon le concept de Lewis). Parmi les problèmes posés par ces systèmes, le plus virulent est le pouvoir corrosif de l'électrolyte qui conduit à la dissolution partielle de la cathode en Ni<sup>2+</sup> (et par la suite à sa réduction par H<sub>2</sub> pour former Ni au sein de l'électrolyte et provoquer un court-circuit) et des plaques d'interconnexion en acier inoxydable. Ce phénomène est d'autant plus accentué que l'électrolyte fondu est oxoacide (pression partielle de CO<sub>2</sub> élevée, ce qui correspond aux conditions opératoires inhérentes au

compartiment cathodique). Un autre souci consiste à maîtriser l'évaporation du milieu carbonates fondus et la ségrégation des cations alcalins dans le milieu électrolytique. Avec des partenaires français, européens ou japonais, les chercheurs travaillent à protéger ou substituer la cathode usuelle des MCFC, protéger les plaques d'interconnexion et substituer l'anode classique. Les études sont focalisées sur l'élaboration de couches ultra-minces fonctionnelles nanostructurées (protectrices de la cathode usuelle ou des plaques d'interconnexion, ou jouant le rôle de catalyseurs ou de couches tampons) et de nouveaux matériaux plus efficaces (figure 7).

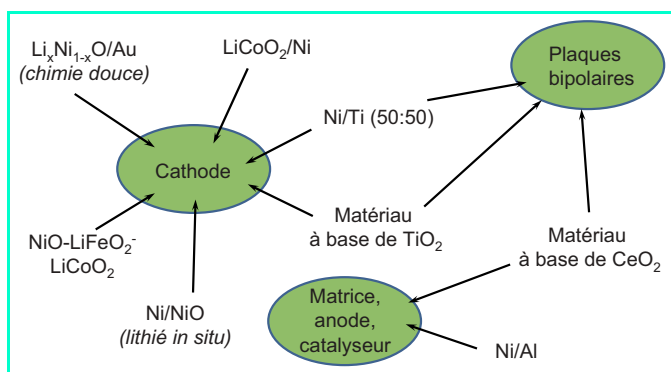
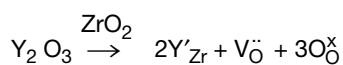


Figure 7 - Principaux matériaux et couches minces utilisés pour améliorer le fonctionnement des MCFC.

• Piles à combustible à oxydes solides

À l'inverse de la MCFC, la SOFC est un générateur dit « tout solide » puisque l'électrolyte est une céramique conductrice par ions oxyde. Son principe de fonctionnement est donné figure 8. Comme pour toute pile à combustible, il s'agit d'oxyder un combustible susceptible de se transformer en hydrogène par une opération de reformage. Les combustibles les plus courants sont le gaz naturel, la biomasse etc. Mais rien n'empêche d'utiliser directement de l'hydrogène produit par exemple par électrolyse de l'eau, par énergie éolienne ou par du photovoltaïque. L'électrolyte le plus classique est la zircone stabilisée à l'yttrium, YSZ (« yttria-doped zirconia »), qui possède une bonne conduction électrique par déplacement des ions oxyde à travers des lacunes d'oxygène. Selon la notation de Kröger et Vink, la réaction de dopage s'écrit de la façon suivante :



La structure cristalline de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) dérive de celle de la fluorine ; la zircone pure, non

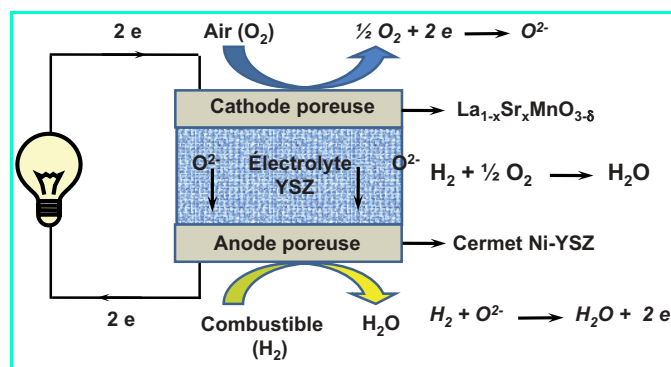


Figure 8 - Cellule unitaire de pile à combustible à oxyde solide.

lacunaire en ions oxyde, n'étant pas conductrice, c'est la substitution partielle du zirconium au degré IV par de l'yttrium au degré III qui permet l'introduction de lacune d'oxygène dans le solide et donc la mobilité des ions. Cependant, la conductivité de YSZ n'est suffisante qu'à hautes températures (> 800 °C), ce qui limite le fonctionnement des SOFC à des températures élevées, vers 800-900 °C. Les matériaux d'électrodes les plus courants sont le manganite de lanthane dopé au strontium, La\_{1-x}Sr\_xMnO\_3, en tant que cathode et un mélange « cermet » Ni-YSZ en tant qu'anode.

À noter une variante prometteuse de ces piles : la « proton conducting fuel cell » (PCFC) dans laquelle c'est l'ion H<sup>+</sup> qui transporte le courant dans la céramique électrolytique contenant des groupes OH, lesquels se comportent comme des lacunes de protons. Par exemple, des pérovskites yttriées de sels de baryum possèdent des conductivités cationiques intéressantes vers 600 °C [17].

L'un des principaux enjeux actuels des SOFC-PCFC est d'abaisser la température de fonctionnement de ces piles afin de permettre l'utilisation de matériaux d'assemblage moins coûteux et des durées de vie plus longues, mais deux problèmes se posent alors pour les SOFC fonctionnant à plus basse température, IT-SOFC (« intermediate temperature ») ou LT-SOFC (« low temperature ») : l'augmentation de la chute ohmique et la diminution des vitesses réactionnelles aux électrodes. Pour y remédier, plusieurs solutions peuvent être mises en œuvre :

- diminuer l'épaisseur de l'électrolyte usuel ou élaborer de nouveaux électrolytes meilleurs conducteurs ioniques,
- améliorer la qualité des interfaces électrodes/électrolyte en y incorporant des couches minces atténuant mécaniquement et électrochimiquement les transitions,
- optimiser les matériaux d'électrodes en y incluant des couches interfaciales de catalyseurs.

Le champ d'investigations de piles de type SOFC et PCFC est en plein essor et nous avons choisi de décrire ci-après quelques tendances par thème.

- Techniques de réalisation de couches minces

Ces couches ont une épaisseur comprise entre 100 nm et 30 μm selon le cas et la nature de la couche (support d'électrode, électrolyte, électrodes etc.). Plusieurs techniques sont couramment utilisées :

- le dépôt par couches atomiques, ALD (« atomic layer deposition ») ou CVD (« chemical vapour deposition ») séquentielle, qui permet d'obtenir des couches conformes, homogènes et denses d'électrolytes tels que la zircone dopée à l'yttrium ou à l'indium, la cérine dopée à l'yttrium [18-19] ;
- l'électrodépôt, technique économique permettant un contrôle précis du milieu chimique (essentiellement de la cérine et de la cérine dopée) ;
- le dépôt chimique ou CBD (« chemical bath deposition »), ou encore « dipping », technique rapide et peu coûteuse ;
- les méthodes sol-gel qui consistent en la préparation d'une solution ou de phases liquides complexes mais fluides, pouvant associer des sels métalliques et des composés organiques ou des polymères (comme dans le procédé Pechini), le séchage conduisant à la formation du gel, la calcination à des niveaux de températures de l'ordre de 800 °C, éventuellement un recuit sous atmosphère inerte ou réductrice (« annealing »), puis la granulation. Les poudres de granulométrie parfaitement contrôlée peuvent subir un frittage (« sintering ») à 1 300-1 500 °C, sous pression, pour l'obtention de couches denses, à porosité et tailles de pores parfaitement contrôlées. Cette technique a été mise au point



pour la réalisation de nouveaux supports d'anode [20] ou la synthèse de nouvelles poudres d'oxyapatite dense.

#### - Caractérisation et moyens d'étude des composants

Les couches produites ou les composants de pile font l'objet de caractérisations indispensables, tout d'abord par microscopie à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X pour identifier la structure cristalline. Parmi les mesures électrochimiques, la spectroscopie d'impédance permet d'estimer la conductivité ionique du milieu électrolytique et, dans une moindre mesure, les cinétiques de processus aux électrodes. Le matériau de référence comme électrolyte solide est YSZ qui présente une conductivité d'environ  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  vers 800-850 °C.

À l'échelle internationale, les chimistes du solide français sont moteurs dans la recherche et la caractérisation de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'électrode susceptibles de remplacer les matériaux classiquement développés. Afin de comprendre les propriétés des phases obtenues, dans le but de les améliorer, la caractérisation de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique est nécessaire. Il est fait appel à d'autres techniques, telles que la diffraction des neutrons, la diffusion Raman, l'absorption des rayons X (XANES/EXAFS), l'échange isotopique [21].

#### - Évolution technologique des piles SOFC

Deux principales géométries de piles SOFC ont été étudiées : une technologie planaire, selon un schéma classique des autres piles à combustible et des réacteurs électrochimiques, et une technologie tubulaire, comme Siemens-Westinghouse l'avait proposé il y a plus de quinze ans. La première configuration est actuellement préférée.

La première génération de SOFC fonctionnait à plus de 900 °C afin de limiter les chutes ohmiques dans la couche de YSZ de plusieurs centaines de micromètres à un niveau raisonnable. Par la suite, l'amélioration des techniques de préparation des poudres et du frittage a permis de réduire l'épaisseur de la couche d'électrolyte à 10-50  $\mu\text{m}$  : ces piles peuvent fonctionner à 800 °C environ, ce qui réduit les contraintes technologiques liées à la corrosion des différents matériaux. La troisième technologie fait appel à des couches électrodes et électrolyte encore plus fines, pour lesquelles il est cependant nécessaire d'apporter un support mécanique. La tendance actuelle consiste à supporter l'anode par une structure métallique très fortement poreuse (cf. [20] par exemple), avant l'assemblage avec l'interconnecteur anodique d'un côté et l'assemblage électrolyte-cathode de l'autre.

Enfin, les joints d'étanchéité constituent un domaine technologique capital pour les SOFC, de par les hautes températures et les milieux complexes/corrosifs utilisés. La technologie classique du joint verre présente l'inconvénient de permettre la diffusion de silice dans les couches de la cellule, ce qui peut empoisonner les catalyseurs et l'électrolyte. Toutefois, des équipes de chimie du solide travaillent actuellement sur le développement de verres de scellement pouvant opérer à plus basse température, typiquement 700 °C. Des recherches sur les joints métalliques, technologie délicate mais prometteuse, sont également en cours.

#### - Nouveaux matériaux pour la SOFC

Une description exhaustive des nouveaux matériaux envisagés dans les SOFC, tant pour les électrodes que pour l'électrolyte – sans oublier des couches intermédiaires

envisagées entre interconnects et électrode, comme certaines pérovskites [22] – n'est pas envisageable dans le cadre de cet article. C'est la diminution de la température de travail, afin notamment de réduire l'importance des phénomènes de corrosion et donc dans un souci d'augmenter la durée de vie des piles et de diminuer les coûts d'alliages métalliques des interconnecteurs, qui guide les recherches actuelles. Ainsi, YSZ peut être remplacée par d'autres électrolytes de type pérovskites ou de structures dérivées de la fluorine aux stœchiométries complexes pour le non-spécialiste, mais dont la conductivité pourrait atteindre  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  autour de 700 °C : on peut citer par exemple la cériine dopée au gadolinium, ou encore des dérivés de pérovskites, ou des oxydes bimétalliques tels que  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . Des conducteurs mixtes ionique et électronique (MIEC) sont recherchés pour les électrodes puisqu'ils offrent une transition de mécanisme de conduction plus souple avec l'électrolyte. Dans le cas d'une cathode à air, l'oxygène est réduit en ions  $\text{O}^{2-}$  à la cathode ; sa diffusion au sein de la pile, en direction de l'anode, sera favorisée si la cathode possède également une conductivité ionique suffisante : c'est le cas par exemple du nickelate de néodyme  $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$  [23]. Pour les électrolytes, la substitution partielle de la zircone par de l'indium par exemple permet de leur conférer des propriétés de conduction électronique, ce qui permet de délocaliser le siège de la réaction électrochimique.

Enfin, de plus en plus, la cellule élémentaire de pile SOFC (et PCFC) n'est plus simplement constituée des deux électrodes entourant la couche d'électrolyte solide, mais possède une structure plus complexe, « multilayered », avec parfois des couches intermédiaires entre électrodes et interconnecteurs (comme vu plus haut) ou bien entre électrode et électrolyte ; ceci dans l'objectif de pouvoir disposer de structures plus légères, plus minces (réduction de la chute ohmique), plus performantes, notamment pour le transfert des ions oxygène formés, et possédant de meilleures stabilités mécanique et chimique.

## Énergie et procédés de conversion non électriques

Cette partie se décompose en deux paragraphes complémentaires : les aspects énergie dans les procédés (récupération, valorisation, stockage, valorisation de la biomasse), et les procédés de production d'hydrogène ne faisant pas intervenir l'électricité.

### Énergie et procédés

#### Récupération, valorisation et conversion d'énergie

La récupération d'énergie par différents transformateurs d'énergie chimique, thermique, mécanique est étudiée, recherchée et appliquée depuis des décennies. En particulier, pour les systèmes fonctionnant à différents niveaux de température, le concept d'exergie<sup>(2)</sup> introduit est employé avec succès au laboratoire comme dans l'industrie, comme un indicateur quantitatif de la valeur de l'énergie selon sa température d'utilisation. Au fil des années, les différentes combinaisons de ces thermo-transformateurs ont été abordées théoriquement afin d'en sélectionner les plus prometteuses avant de les tester expérimentalement. Plus récemment, ces travaux ont été poursuivis notamment avec les pompes à chaleur à absorption-démixtion qui permettent la revalorisation des chaleurs résiduelles bas niveau. La principale limitation pour cette machine est de trouver



un mélange de composés chimiques permettant un saut thermique suffisant : le couple n-heptane/DMF possédant un saut thermique de 13 °C est étudié. Les travaux comportent bien sûr des éléments de dimensionnement du procédé, mais une part importante de calcul d'équilibre liquide-liquide et liquide-vapeur du système considéré, au moyen de modèles thermodynamiques précis tels que NRTL (« non random two liquids »).

La conversion d'énergie thermique en énergie mécanique peut également être effectuée par des systèmes comme les moteurs Stirling ou Ericsson : là aussi, la modélisation systémique est appliquée et l'analyse économique du procédé est intégrée à l'approche globale dans de nombreux systèmes énergétiques, comme pour l'exemple d'un système de microgénération [24].

Par ailleurs, l'équipe de Nancy travaille sur des évaporateurs multiples effets (par cycles successifs évaporation/condensation en récupérant au mieux l'énergie échangée lors du changement d'état), applicables au dessalement de l'eau de mer avec des industriels français et européens. Après une longue phase d'essais sur des panneaux d'évaporation de 2 m<sup>2</sup> par écoulement d'un film d'eau saumâtre qui se recondense sur le panneau suivant, l'installation pilote a été testée en Italie pour la production d'eau douce (conductivité inférieure à 20 µS.cm<sup>-1</sup>) à partir d'eau de mer [25] (figure 9). Enfin, ce thème de l'énergie peut également être abordé dans des systèmes microstructurés au moyen de l'approche constructale<sup>(3)</sup> [26].

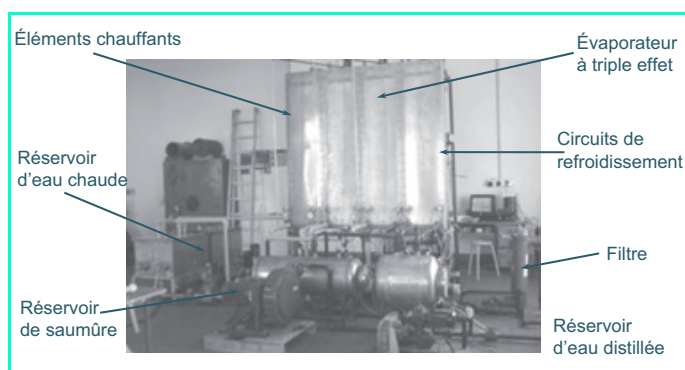


Figure 9 - Évaporateur triple effet pour le dessalement d'eau de mer (d'après [25]).

### Valorisation de coupes pétrolières lourdes non exploitées jusqu'à présent

Les fluides hydrocarbonés naturels présentent des équilibres de phases liquide-vapeur délicats à mesurer et à modéliser, qui impliquent également une ou plusieurs phases solides. Ces dépôts sont potentiellement très dangereux car ils peuvent diminuer la perméabilité des roches réservoirs, boucher les conduites, obstruer les installations industrielles de production ou augmenter la viscosité apparente du brut. Pour les opérateurs industriels confrontés à ces problèmes, il est donc important de disposer de méthodes fiables pour caractériser expérimentalement les équilibres de phases impliqués, et de modèles thermodynamiques adaptés [27] pour identifier les conditions d'apparition des dépôts solides.

Pour vérifier la validité de ces modèles existants, la stratégie, adoptée par exemple dans le cas des dépôts paraffiniques, utilise dans un premier temps une démarche

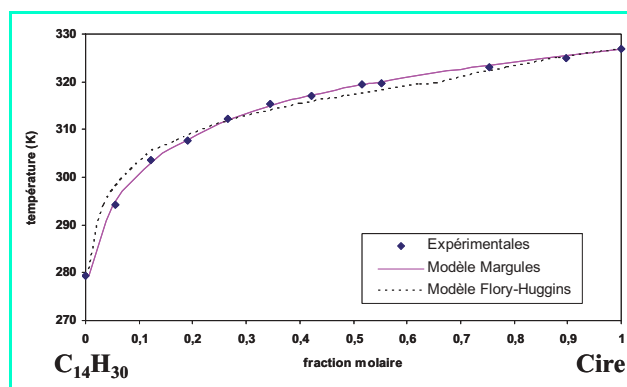


Figure 10 - Comparaison des points expérimentaux et de la modélisation de la cristallisation d'une cire de pétrole dans le tétradécane [27].

analytique avec la détermination expérimentale des grandeurs physico-chimiques dans les cas suivants :

- normal-alcane purs ( $4 \leq n \leq 60$ ) : caractérisations structurales, grandeurs thermodynamiques ( $T_{\text{fus}}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H$ ,  $\Delta_{\text{fus}}S$ ,  $\Delta_{\text{eb}}H$ ,  $\Delta_{\text{sub}}H$ ,  $C_p$ , masses volumiques) ;
- mélanges synthétiques binaires, ternaires : diagramme de phase, grandeurs thermodynamiques associées, comme l'illustre la figure 10 ;
- mélanges complexes modèles et réels multiparaffiniques.

Les données thermodynamiques, déterminées expérimentalement sur les mélanges, et les enthalpies de formation de leurs phases solides, comparées aux grandeurs thermodynamiques des mélanges idéaux, obtenues à partir des caractéristiques physico-chimiques relatives aux n-alcane purs, permettent d'atteindre les valeurs d'excès et de préciser les modèles les mieux adaptés pour prévoir la formation des dépôts solides paraffiniques, et d'optimiser ainsi les conditions d'extraction, de transport et de traitement des bruts paraffiniques.

### Valorisation thermochimique de la biomasse

La pyrolyse et la gazéification de la biomasse sont des voies alternatives de production de produits gazeux bruts tels qu'hydrogène et monoxyde de carbone (syngas), tout en étant un procédé de valorisation d'énergie renouvelable. Ces voies sont étudiées en intégrant des aspects procédés à la chimie de la transformation de la biomasse selon les conditions de flux de chaleur et d'atmosphère.

- Aspects chimie : il s'agit de mieux comprendre la transformation de la biomasse lors des procédés de pyrolyse (sans ajout de vapeur d'eau ou d'oxydant) ou de gazéification, en gaz primaire puis en goudrons et en huiles [28], avant la production de syngas (mélange H<sub>2</sub>/CO en équiproportion).
- L'approche procédés consiste essentiellement à modéliser, simuler et extrapoler les réacteurs thermochimiques en étudiant expérimentalement les différents phénomènes découplés grâce à des bancs d'essais dédiés incluant réacteurs (tels que le cyclone), concentrateurs d'énergie, bancs de mesures de flux d'énergie : pyrolyse primaire de solide, gazéification du charbon ; conversion thermique homogène et hétérogène des goudrons et du méthane ; transferts de chaleur et de matière dans les réacteurs ; hydrodynamique des réacteurs (par approche systémique basée sur les distributions de temps de séjour gaz et solide et/ou par approche mécanique des fluides numériques) ; étude en maquettes froide, tiède et chaude.

Il est possible de combiner la gazéification de la biomasse à l'air dans un lit fluidisé avec mise en suspension de particules de pérovskite au La-Ni-Fe pour l'obtention de gaz avec un taux faible de goudrons [28]. Les goudrons résiduels sont éliminés par circulation des produits dans un lit fixe constitué des mêmes particules de catalyseurs.

### Production d'hydrogène et stockage

#### Vaporemformage et oxydation partielle d'hydrocarbures

Le reformage d'hydrocarbures est généralement conduit à plus de 600 °C et permet la production d'hydrogène : c'est la voie actuellement la plus employée à grande échelle. De plus, les systèmes piles à combustible pour applications stationnaires comportent eux aussi une unité de reformage et de purification d'hydrogène en amont du stack. Par ailleurs, l'oxydation partielle d'hydrocarbures permet de produire le syngas qui possède un intérêt croissant pour la production de carburants de synthèse *via* le procédé Fischer-Tropsch. Les hydrocarbures en C<sub>2</sub> et plus peuvent être pré-reformés vers 500-550 °C en méthane et un peu d'oxyde de carbone. La conversion du méthane par pyrolyse ou sous l'action de la vapeur d'eau ou de l'oxygène comporte une étape limitante qui est la formation de radicaux CH<sub>3</sub>. Cette étape est rendue possible par le catalyseur, tel le nickel supporté pur de l'alumine. Toutefois, les espèces formées peuvent conduire à la formation indésirable de coke solide par des réactions en phase gaz. La mise au point de synthèses de catalyseurs et leur caractérisation par diffraction X, mesure de surface BET, microscopies électroniques et réduction programmée en température (TPR) est d'une importance capitale dans le domaine. L'utilisation de catalyseurs particuliers permet de limiter la formation de solide [29]. Par exemple, il a été démontré que le couple Ce(III)/Ce(IV) des oxydes mixtes produit dans le mécanisme réactionnel permet d'éviter la formation de carbone, pour des flux de vapeur suffisants bien sûr. Par ailleurs, le couplage des réactions en phases homogène et hétérogène peut être étudié dans un réacteur continu agité par des jets gazeux et comportant une quantité variable de catalyseur fixe [30] (figure 11).

L'évolution de la composition du gaz en fonction de la température et des flux de gaz réactifs constitue une base

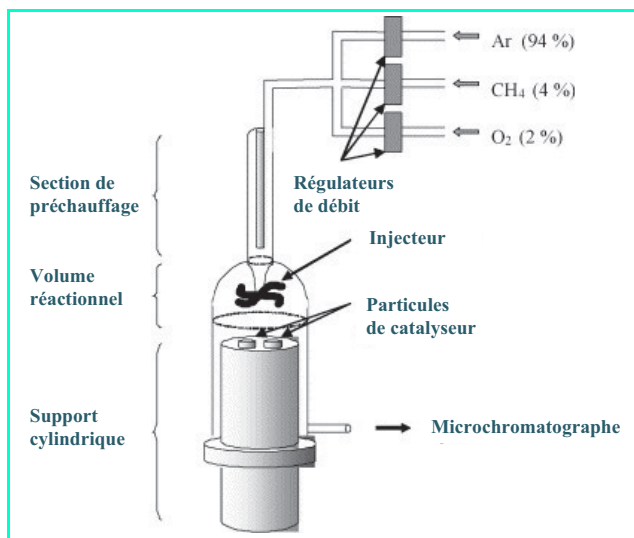


Figure 11 - Vue schématique d'un réacteur catalytique à jets gazeux (d'après [30]).



Figure 12 - Principe de fonctionnement d'un réacteur catalytique membranaire.

expérimentale qui, à l'aide d'une simulation des processus chimiques, donne accès aux constantes cinétiques : il est nécessaire de pouvoir réduire le schéma réactionnel comportant souvent plus de mille processus élémentaires en un ensemble plus réduit des réactions les plus importantes (20-30 environ) et dont la prise en compte par simulation permet de rendre compte du procédé global avec précision.

#### Réacteurs catalytiques membranaires pour la production du gaz de synthèse à partir de méthane

Le réacteur catalytique membranaire (figure 12) permet d'accroître le rendement énergétique global du procédé de reformage du méthane en gaz de synthèse ou en hydrogène. Ce procédé repose sur l'oxydation partielle du méthane et la séparation de l'oxygène de l'air en une seule étape. Les matériaux retenus pour la réalisation du réacteur sont des oxydes de structure pérovskite présentant une conduction mixte électronique et ionique. Cette conduction mixte se traduit par une perméation à l'oxygène du matériau qui permet la séparation de l'oxygène de l'air avec une sélectivité quasiment infinie sans circuit électrique extérieur. La membrane céramique poreuse est généralement recouverte d'une couche catalytique dense qui favorise l'oxydation partielle du méthane en hydrogène et monoxyde de carbone à haute température (> 700 °C).

Il s'agit de mettre des matériaux membranaires adaptés, puis d'élaborer et de caractériser des réacteurs catalytiques membranaires présentant des performances et des durées de vie élevées [31]. L'ensemble de ces travaux de recherche permet aujourd'hui d'entrevoir de nouvelles perspectives technologiques pour la production de gaz de synthèse *via* les réacteurs catalytiques membranaires, et les premières réalisations au niveau industriel pourraient voir le jour dans quelques années.

#### Stockage d'hydrogène

Le stockage d'hydrogène est un problème d'importance dans le contexte énergétique, notamment en relation avec les piles à combustible. Outre le stockage dans des containers appropriés à l'état liquide ou bien gazeux à des niveaux de pression de l'ordre de 700 °C, on envisage depuis des décennies de stocker l'hydrogène de manière chimique par insertion dans la maille cristalline de métaux de transition, ou bien par adsorption sur des matériaux carbonés, ou encore sur du magnésium. Pour ces dernières techniques, il convient d'examiner certes la capacité de sorption ou de stockage des composés, mais aussi les conditions physiques de sorption et de désorption.

Le stockage doit être réversible et dans des conditions de température et de pression compatibles avec l'utilisation du gaz combustible ; un grand nombre de cycles sorption-désorption doivent pouvoir être effectués sans perte significative de la capacité. Parmi les différentes voies explorées en France, on peut citer la mise au point d'une matrice de magnésium dopée à l'oxyde de fer(III) préparée par broyage réactif et possédant une capacité massique de 4,2 %, chiffre qui est de l'ordre de grandeur de la recommandation du DOE pour des véhicules à hydrogène (6,5 % en masse).

## Notes et références

- (1) *Cyclage électrochimique* : balayage continu en potentiel ou en courant dans le sens croissant puis décroissant, et ce de manière répétée.
  - (2) *Exergie* : grandeur permettant de calculer le travail maximal que peut fournir un système à l'extérieur lorsqu'il se met à l'équilibre thermodynamique avec son environnement.
  - (3) *L'approche structurale* permet d'optimiser les propriétés ou des processus de transfert d'énergie ou de matière indépendamment de l'échelle considérée.
- [1] Lindic M.-H., Pecquenard B., Vinatier P., Levasseur A., Martinez H., Gonbeau D., Petit P.E., Ouvrard G., Electrochemical mechanisms during lithium insertion into  $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{2.8}$  thin film positive electrode in lithium microbatteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152(1)*, p. A141.
  - [2] Levasseur S., Ménétrier M., Shao-Horn Y., Gautier L., Audemer A., Demazeau G., Largeteau A., Delmas C., Oxygen vacancies and intermediates spin trivalent cobalt ions in lithium overstoichiometric  $\text{LiCoO}_2$ , *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, p. 348.
  - [3] Tran N., Croguennec L., Labrugère C., Jordy C., Biensan P., Delmas C., Layered  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$  positive electrode materials for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153(2)*, p. A261.
  - [4] Delmas C., Maccario M., Croguennec L., Le Cras F., Weill F., Lithium deintercalation in  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles via a domino-cascade model, *Nat. Mater.*, **2008**, *7(8)*, p. 665.
  - [5] Douin M., Guerlou-Demourgues L., Goubault L., Bernard P., Delmas C., Evolution mechanism of the  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  conductive additive during cycling in the alkaline electrolyte of Ni-MH batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156(6)*, p. A459.
  - [6] [http://energie.cnrs.ensma.fr/rapport\\_AC\\_2003-2006/PR6-1.pdf](http://energie.cnrs.ensma.fr/rapport_AC_2003-2006/PR6-1.pdf)
  - [7] Diashuk V., Landois P., Fitremann J., Peigney A., Galibert A.M., Soula B., Flahaut E., Double walled carbon nanotube dispersion via surfactant substitution, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, p. 2729.
  - [8] Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Béguin F., Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials, *Carbon*, **2005**, *43*, p. 1293.
  - [9] [www.carisma-network.eu](http://www.carisma-network.eu), voir également [www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/htmwg\\_carisma.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/htmwg_carisma.pdf)
  - [10] Peron J., Ruiz E., Jones D.J., Roziere J., Solution sulfonation of a novel polybenzimidazole: a proton electrolyte for fuel cell applications, *J. Membrane Sci.*, **2008**, *314*, p. 247.
  - [11] Gangeri M., Centi G., La Malfa A., Perathoner S., Vieira R., Pham-Huu C., Ledoux M.J., Electrocatalytic performances of nanostructures platinum-carbon materials, *Catalysis Today*, **2005**, *102-103*, p. 50.
  - [12] Cavarroc M., Ennadjaoui A., Mougnot M., Brault P., Escalier R., Tessier Y., Durand J., Roualdes S., Sauvage T., Coutanceau C., Performance of plasma sputtered fuel cell electrodes with ultra-low Pt loadings, *Electrochem. Commun.*, **2009**, *11*, p. 859.
  - [13] Franck-Lacaze L., Bonnet C., Besse S., Lopicque F., Effects of ozone on the performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Fuel Cells*, **2009**, *9*, p. 562.
  - [14] Boillot M., Didierjean S., Lopicque F., Residence time distributions of gases in lab-scale polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC), *Chem. Eng. Sci.*, **2005**, *60*, p. 1187.
  - [15] Bergel A., Féron D., Mollica A., Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm, *Electrochem. Commun.*, **2005**, *7*, p. 900.
  - [16] Cassir M., Belhomme C., Technological applications of molten salts: the case of the molten carbonate fuel cell, *Plasmas and Ions*, **1999**, *1*, p. 3.
  - [17] Khani Z., Taillades-Jacquin M., Taillades G., Marrony M., Jones D.J., Roziere J., New synthesis of nanopowders of proton conducting materials. A route to densified proton ceramics, *J. Sol. State Chem.*, **2009**, *182*, p. 790.
  - [18] Brahim C., Chauveau F., Ringuède A., Cassir M., Putkonen M., Niinistö L.,  $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  thin layers with gradual ionic to electronic composition synthesized by atomic layer deposition for SOFC applications, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, p. 760.

- [19] Ballée E., Ringuède A., Cassir M., Putkonen M., Niinistö L., Synthesis of a thin layered ionic conductor  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  by atomic layer deposition in view of solid oxide fuel cell applications, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, p. 4614.
- [20] Panteix P.J., Baco-Carles V., Tailhades P., Rieu M., Lenormand P., Ansart F., Fontaine M.L., Elaboration of metallic compacts with high porosity for mechanical supports of SOFC, *Sol. State Sci.*, **2009**, *11*, p. 444.
- [21] Rolle A., Vannier R.N., Giridharan N.V., Abraham F., Structural and electrochemical characterisation of new oxide ion conductors for oxygen generating systems and fuel cells, *Sol. State Ion.*, **2005**, *176*, p. 2095.
- [22] Montero X., Tietz F., Stöver D., Cassir M., Villareal I., Comparative study of perovskites as cathode contact materials between a  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  cathode and a Crofer22APU interconnect in solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, **2009**, *188*, p. 148.
- [23] Lalanne C., Mauvy F., Siebert E., Fontaine M.L., Bassat J.M., Ansart F., Stevens P., Grenier J.C., Intermediate temperature SOFC single cell test using  $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$  as cathode, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**, *27*, p. 4195.
- [24] Bonnet S., Alaphilippe M., Stouffs P., Energy, exergy and cost analysis of a micro-cogeneration system based on an Ericsson engine, *Int. J. Thermal Sci.*, **2005**, *44*, p. 1161.
- [25] Kafi F., Renaudin V., Alonso D., Hornut J.M., Weber M., Experimental study of a three-effect plate evaporator: seawater tests in La Spezia, *Desalination*, **2005**, *182*, p. 175.
- [26] Luo L.A., Tondeur D., Optimal distribution of viscous dissipation in a multi-scaled branched fluid distributor, *Int. J. Thermal Sci.*, **2005**, *44*, p. 1131.
- [27] Dirand M., Bouroukba M., Chevallier V., Petitjean D., Behar E., Ruffier-Meray V., Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization, *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, *47*, p. 115.
- [28] Lédé J., Broust F., Ndiaye F.T., Ferrer M., Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor, *Fuel*, **2007**, *86*, p. 1800.
- [29] Sahli N., Petit C., Roger A.C., Kienemann A., Libs S., Bettahar M.M., Ni catalysts from  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel for  $\text{CO}_2$  reforming of methane, *Catalysis Today*, **2006**, *113*, p. 187.
- [30] Fleys M., Simon Y., Marquaire P.M., Discussion of the oxidative and the pyrolysis routes of the  $\text{CH}_3$  radicals in the partial oxidation of methane over  $\text{La}_2\text{O}_3$ , *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2009**, *79*, p. 259.
- [31] Juste E., Julian A., Etchegoyen G., Geffroy P.M., Chartier T., Richet N., Del Gallo P., Oxygen permeation, thermal and chemical expansion of (La, Sr)(Fe, Ga) $\text{O}_{3-\delta}$  perovskite membranes, *J. Membr. Sci.*, **2008**, *319*, p. 185.



**F. Lopicque**

**François Lopicque** (coordinateur) est directeur de recherche CNRS, et **Michel Dirand**, professeur d'université, à l'ENSIC Nancy<sup>1</sup>.

**Michel Cassir** est professeur d'université à Chimie ParisTech<sup>2</sup>.

**Thierry Chartier** est directeur de recherche CNRS, et **Pierre-Marie Geffroy**, chargé de recherche CNRS, à l'ENSCI Limoges<sup>3</sup>.

**Laurence Croguennec** est chargée de recherche CNRS, et **Alain Levasseur**, directeur de recherche CNRS, à l'ENSCBP Bordeaux<sup>4</sup>.

**Rose-Noëlle Vannier** est professeur d'université, à l'ENSC Lille<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> ENSIC Nancy, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UPR 3349 CNRS/Nancy Université, BP 20451, 54001 Nancy Cedex.

Courriel : francois.lopicque@ensic.inpl-nancy.fr

<sup>2</sup> Chimie ParisTech, Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie, UMR 7575 CNRS/Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.

<sup>3</sup> ENSCI Limoges, Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, UMR 6638 CNRS/Université de Limoges, 47 avenue Albert Thomas, 87065 Limoges Cedex.

<sup>4</sup> ENSCBP (École interne de l'Institut Polytechnique de Bordeaux), Groupe « Énergie : matériaux pour batteries » de l'ICMCB, UPR 9048 CNRS, 87 avenue du Dr. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.

<sup>5</sup> ENSC Lille, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181 CNRS, Bât. C7a, BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq.