

# La chimie, une science au cœur des énergies d'avenir

*Bernard Bigot est Administrateur général du Commissariat à l'énergie atomique et président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie*

Il y a aujourd'hui trois grandes catégories d'énergies : les premières, les énergies fossiles qui assurent actuellement près de 82 % de la consommation primaire d'énergie dans le monde, elles sont très liées à la chimie et constituent à elles seules un sujet que nous n'aborderons que modestement dans ce chapitre.

Nous focaliserons cet article sur les deux autres catégories de ressources capables de satisfaire durablement les besoins énergétiques de cette planète et sur lesquelles le Commissariat à l'énergie atomique (CEA) concentre ses efforts : les énergies renouvelables et l'énergie nucléaire (**Figure 1**).

## 1 Il faut revisiter notre modèle énergétique

### 1.1. Pour répondre à la demande mondiale et à l'épuisement des ressources fossiles

Quels que soient les efforts d'économie et d'efficacité d'énergie que nous ferons, la demande mondiale d'énergie dans les décennies à venir sera croissante, et ce, sous l'influence de deux facteurs : l'augmentation de la population mondiale et la nécessité de satisfaire mieux que nous ne le faisons aujourd'hui les besoins de l'ensemble de cette population : il y a par exemple aujourd'hui, plus de 1,6 milliard



Figure 1

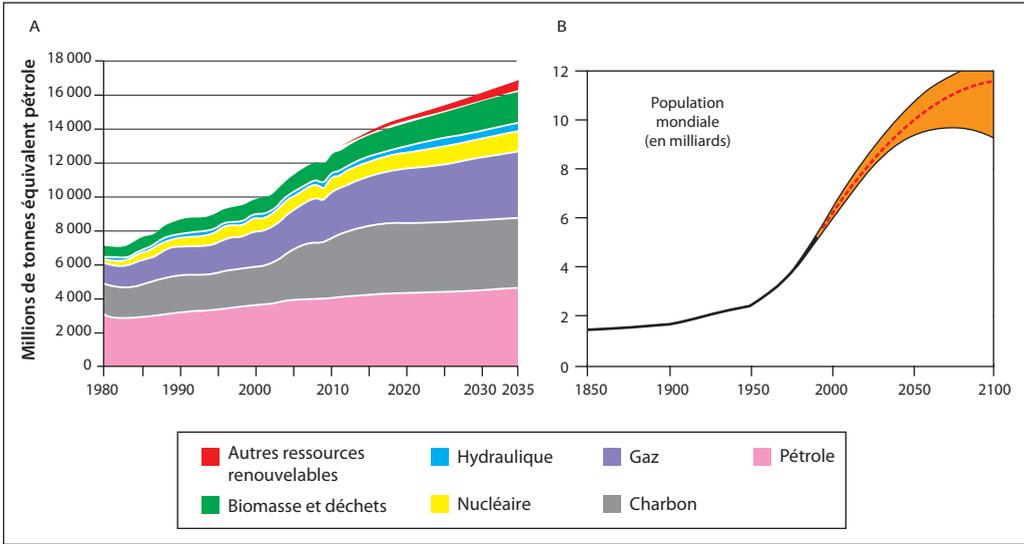
Les énergies renouvelables et l'énergie nucléaire, deux grandes catégories de ressources pour satisfaire les besoins énergétiques de la planète.

Source : CEA

d'habitants qui n'ont pas encore accès à l'électricité dans le monde (Figure 2).

Dans ce contexte d'une croissance prévisible des besoins énergétiques, quels que soient les efforts que nous pourrions produire, soit en termes d'économie, soit en termes d'efficacité en utilisant mieux l'énergie disponible pour un même service, il est avéré nous ne pourrions pas satisfaire les besoins mondiaux par simple homothétie de ce qui est aujourd'hui le bouquet énergétique avec plus de 80 % d'énergies fossiles.

La première raison est simple, ces énergies fossiles ne représentent qu'un stockage intermédiaire de l'énergie solaire, mais un stockage particulièrement long à renouveler, dans lequel, par le biais de la photosynthèse, le dioxyde de carbone et l'eau ont été associés pour produire des carbohydrates (des biopolymères constitués de carbone, d'hydrogène et d'oxygène), qui enfouis dans le sous-sol ont vécu une lente transformation chimique et biochimique pour aboutir à des produits qui sont soit du carbone comme le charbon, ou du carbone et de



l'hydrogène comme les hydrocarbures.

La seconde raison est claire, la raréfaction de ces produits fait qu'on va les chercher de plus en plus profonds, qu'ils sont de plus en plus dispersés, donc que leur exploitation est de plus en plus coûteuse. En France, en six ans, entre 2005 et 2011, le prix payé pour importer les combustibles fossiles nécessaires à notre consommation annuelle a été multiplié par trois : nous sommes passés de 23 milliards en 2005 à 62 milliards d'euros en 2011 ; ce qui est économiquement difficilement supportable plus que quelques années. Songeons qu'en 2011 cela a représenté plus de 90 % du déficit de la balance commerciale française.

La disparité des consommations d'énergie par habitant (Figure 3) selon les pays est considérable. Les plus gros consommateurs mondiaux sont les Islandais avec plus de 13,6 tep/habitant/an (tep : tonne équivalent pétrole), car

ils utilisent beaucoup la géothermie, et leurs ressources sont donc plus « durablement abondantes » et leurs préoccupations différentes. La Figure 3 montre que les écarts de consommation, plus de 1 à 10, sont importants sur l'exemple de quelques pays ; dans un souci de répartition équitable des ressources dont bénéficie notre planète parmi tous ses habitants, nous devrions avoir pour objectif minimal que, à l'horizon 2050, toute personne sur cette planète dispose au moins d'une consommation énergétique

**Figure 2**

Une demande mondiale en énergie croissante.

**A.** Prédiction de l'évolution de la demande mondiale d'énergie primaire par catégorie.

**B.** Prédiction de l'évolution prévue de la population mondiale (+ 20 % en 2035) conduisant à environ 9 milliards d'habitants en 2050.

### DES CONTRAINTES TRÈS FORTES LIÉES AUX ÉNERGIES FOSSILES

Les énergies fossiles représentent plus de 82 % de la consommation actuelle mondiale en énergie primaire.

Demande croissante en produits pétroliers et gaziers : + 25 % entre 2002 et 2010, alors que les ressources les plus accessibles se raréfient et qu'il faut réduire les émissions de gaz à effet de serre.

Dépenses de la France multipliées par 3 entre 2005 et 2011 (en 2011, 62 G€, soit 90 % de notre déficit commercial).

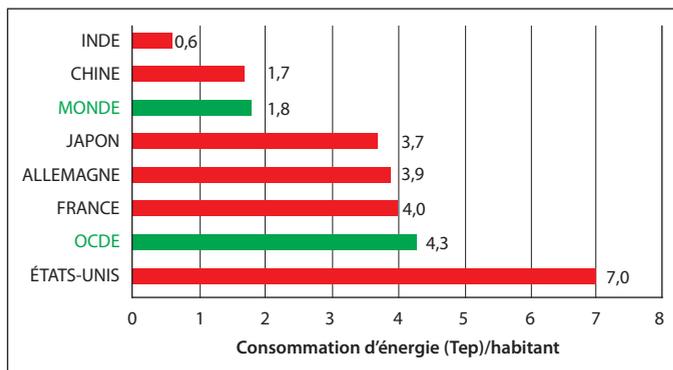


Figure 3

Consommation d'énergie par habitant (en tep).  
Un minimum de 2,5 tep/habitant/an pour tous en 2050 ? Cela conduirait à une demande d'au moins +75 % à l'horizon 2050 : 23 Gtep/an à comparer à 13 Gtep actuellement.  
Source : AIE-2011

possible de 2,5 tep/an. C'est une valeur qui assure un minimum raisonnable pour un développement économique et social tel que nous pouvons l'espérer pour tous. Cet objectif entraîne une perspective de croissance d'au moins 75 % des besoins mondiaux en énergie à l'horizon 2050.

Figure 4

**A.** Évolution de la teneur en dioxyde de carbone dans l'atmosphère.  
**B.** Évolution de la température moyenne mondiale à la surface de la terre.

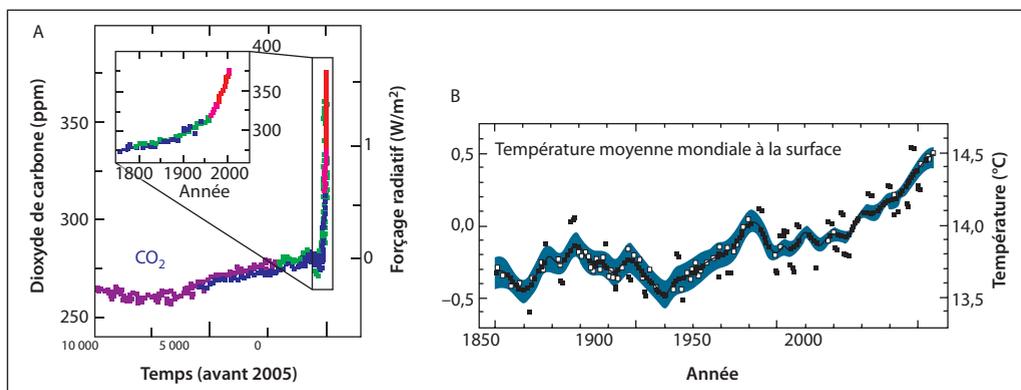
Source : IPCC 2007

## 1.2. Pour diminuer l'impact climatique

Nous savons maintenant de manière sûre que la consommation massive des combustibles fossiles modifie l'environnement de la planète. La Figure 4 montre sur une période de plusieurs dizaines de milliers d'années l'évolution de la concentration du

dioxyde de carbone dans l'atmosphère (Figure 4 A) et l'évolution correspondante de la température (Figure 4 B). Ces mesures, ont été réalisées à partir de l'analyse chimique de sédiments ou des dépôts glaciaires, elles sont maintenant considérées comme très fiables. On observe une augmentation significative des gaz à effet de serre dans l'atmosphère depuis le début du XIX<sup>e</sup> siècle, ainsi qu'une corrélation entre l'augmentation de 40 % des émissions de CO<sub>2</sub> entre 1990 et 2009 et l'augmentation de la température. Le débat actuel est de savoir si cette corrélation est uniquement associée à ce relâchement accru du dioxyde de carbone dans l'atmosphère ou s'il résulte de la combinaison avec d'autres phénomènes naturels également importants.

Quoi qu'il en soit, cette courbe 4B est éloquent, et beaucoup de chercheurs du monde entier auscultant ce phénomène recommandent très vivement que l'on essaie de limiter l'augmentation de la température à la fin du siècle à 2 °C. Cela représente un effort énorme, car si nous ne limitons pas fortement nos émissions



de gaz à effets de serre, c'est une augmentation de 6 °C qui serait alors prévue (Figure 5). Jamais une évolution aussi rapide et dans ces proportions n'a été observée dans l'histoire de notre planète.

**Dans ces conditions à quelles ressources énergétiques devons-nous faire appel ?**

Les prévisions d'évolution de la teneur atmosphérique en dioxyde de carbone montrent sur la Figure 6A l'évolution prévisible de nos émissions si on ne fait rien (courbe rouge) comparée à celle (courbe verte) attendue si au contraire on fait l'effort de choisir, parmi les différentes ressources énergétiques disponibles, celles qui produisent le moins de rejets en dioxyde de carbone. La Figure 6B montre que les technologies qui donnent des rejets en dioxyde de carbone les plus faibles, c'est-à-dire marginaux à l'énergie atomique et aux énergies alternatives s'inscrit dans cette stratégie, avec un cadrage national et européen qui fixe sur trois points des jalons extrêmement exigeants pour 2020 et que l'on appelle les « trois fois vingt » :

– réduire notre consommation énergétique de 20 % par rapport à celle de 1990 ;

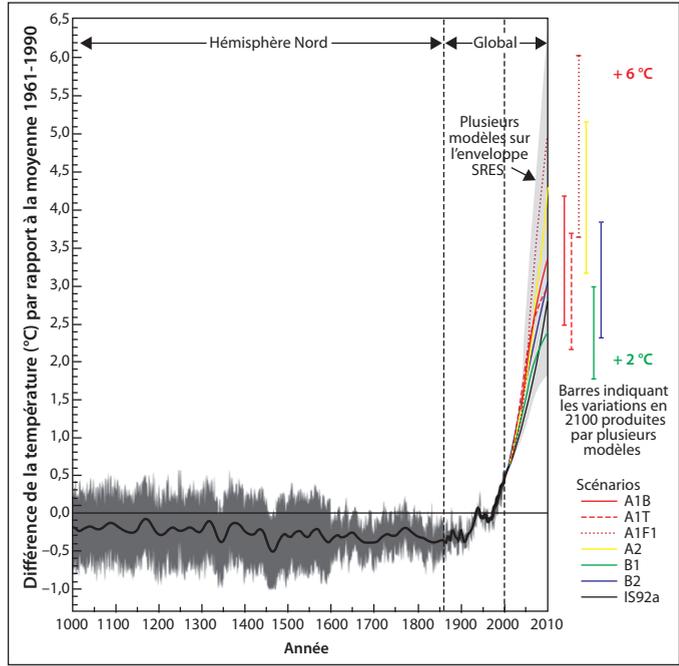


Figure 5

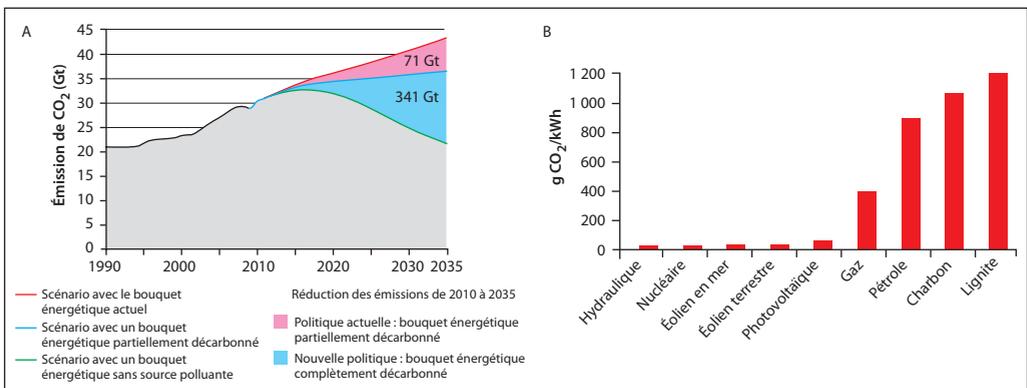
Scénario d'évolution climatique : l'augmentation de la température est inévitable d'ici 2100. Même le scénario optimiste de +2 °C implique une forte diminution des gaz à effet de serre.

Figure 6

A. Scénarios de l'évolution des émissions de CO<sub>2</sub>.

Source : World Energy Outlook 2011

B. Émissions de CO<sub>2</sub> par source d'énergie.



- utiliser 20 % d'énergies renouvelables dans le bouquet énergétique français ;
- diminuer de 20 % les rejets de gaz à effet de serre avec la perspective de faire passer cette diminution à 80 % en 2050.

### 1.3. La priorité mondiale est de dé-carbonner le bouquet énergétique : un scénario possible pour la France

Pour cela, nous pouvons utiliser deux leviers. Le premier est l'efficacité et la sobriété énergétique, dans tous les usages et particulièrement ceux où les combustibles fossiles sont le plus utilisés actuellement, c'est-à-dire le transport et l'habitat (*Figure 7*).

Le second levier est le développement des énergies renouvelables en les substituant aux combustibles fossiles partout où cela est possible, pour autant qu'elles soient économiquement compétitives et techniquement gérables par rapport aux besoins qui sont les nôtres, et de tirer le meilleur parti de l'énergie nucléaire avec comme conséquence sans doute un accroissement de la part de l'électricité que nous utilisons dans notre bouquet énergétique. En effet, dans les transports, la substitution de l'usage de l'énergie fossile pourra s'appuyer sur la transformation en motorisation électrique, tandis que dans l'habitat, les efforts d'isolation des bâtiments limiteront les besoins résiduels qui pourront alors être satisfaits par des tech-

nologies utilisant l'électricité comme les pompes à chaleur en liaison avec le stockage inter-saisonnier de la chaleur solaire dans le sous-sol.

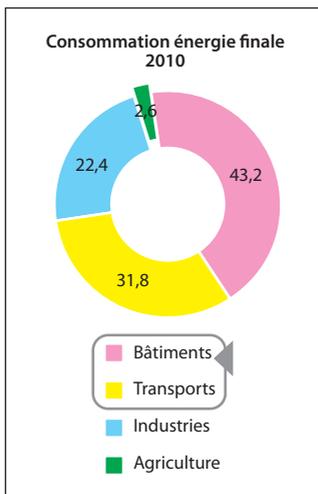
### 1.4. Comment préparer la transition vers un bouquet énergétique dé-carbonné ?

Cela n'est pas un rêve ! En effet, s'il y a en France environ 36 millions de véhicules particuliers et utilitaires, 80 % d'entre eux font moins de 150 km par jour, ce qui est parfaitement compatible avec le stockage de l'énergie électrique nécessaire pour la motorisation, par exemple dans une batterie, ou à plus forte raison dans un réservoir à hydrogène en association avec une pile à combustible ; ceci d'autant plus que cette évolution de motorisation ne représenterait, à kilométrage annuel équivalent, que 15 % de notre consommation électrique actuelle. Nous sommes clairement donc dans des zones de grandeur accessibles à l'élasticité de notre potentiel de production.

La ressource en électricité, dite de base de cette stratégie, doit être la plus continue et stable possible et donc s'appuyer en France sur notre potentiel d'énergie nucléaire. La France consomme actuellement une puissance électrique moyenne annuelle de 60 milliards de watts avec un niveau minimum, non compressible de 30 milliards de watts, qui correspondent par exemple à la consommation de la chaîne alimentaire du froid, à l'alimentation en eau, aux services hospitaliers, aux transports en

Figure 7

Consommation d'énergie finale (en pourcentages). Le bâtiment et les transports sont les plus gros consommateurs et les seuls dont les émissions de CO<sub>2</sub> soient en croissance depuis vingt ans.



commun... Ce socle ne peut pas être fourni par les énergies renouvelables comme le solaire et l'éolien qui ne fonctionnent pas en continu.

C'est donc l'adaptation de l'offre à la demande en jouant de la combinaison des potentialités de l'énergie nucléaire et des énergies renouvelables qui constitue l'enjeu majeur des prochaines décennies, avec à la clef l'avenir énergétique durable sans doute de la planète. Cet avenir passe par le stockage de l'énergie. En effet, l'énergie solaire potentiellement disponible qui illumine la partie émergée de notre planète est suffisante ; elle est à la base pratiquement de toutes les énergies renouvelables et elle représente plus de 1 000 fois la quantité moyenne annuelle d'énergie consommée actuel-

lement. Quand cette adaptation sera réalisée, il faudra développer les technologies capables d'utiliser le plus intelligemment possible ce type de ressources : c'est ce qui est représenté sur la **Figure 8**.

Prenons quelques exemples, pour illustrer ce que la chimie apporte ou pourra apporter au champ de ces énergies de l'avenir que sont la combinaison du nucléaire et des énergies renouvelables.

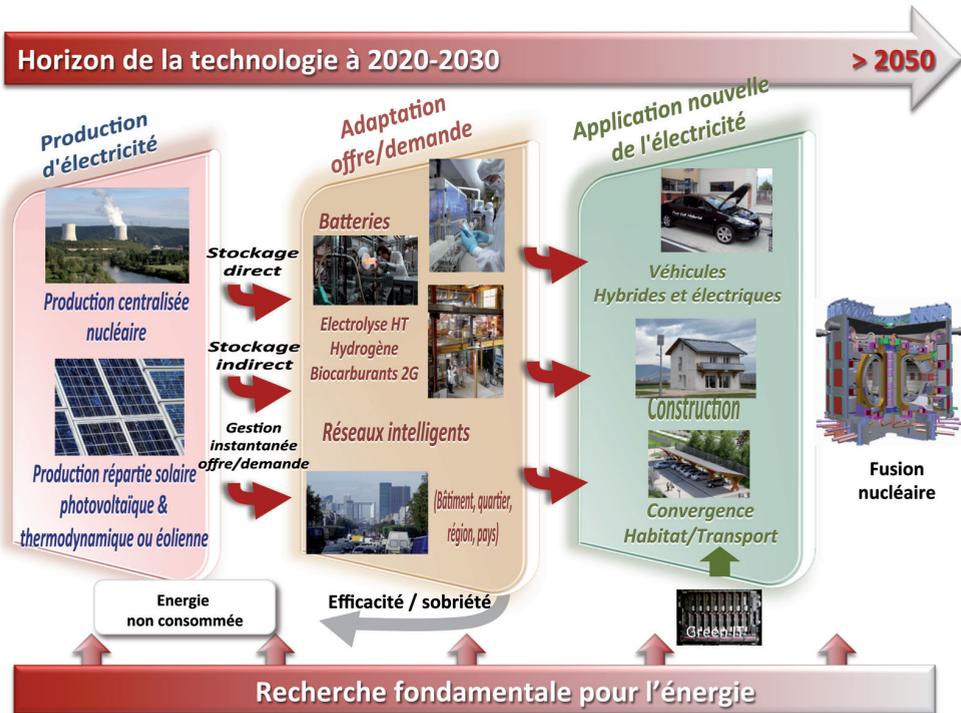
## 2 Chimie et nucléaire

Dans le nucléaire, il faut étudier les matières radioactives, pouvoir les caractériser, pouvoir les extraire, pouvoir les stocker et nous allons montrer sur quelques exemples l'apport de la chimie tout au long du cycle du combustible (**Figure 9**).

**Figure 8**

Horizon de la technologie à 2020-2030.

Source : CEA



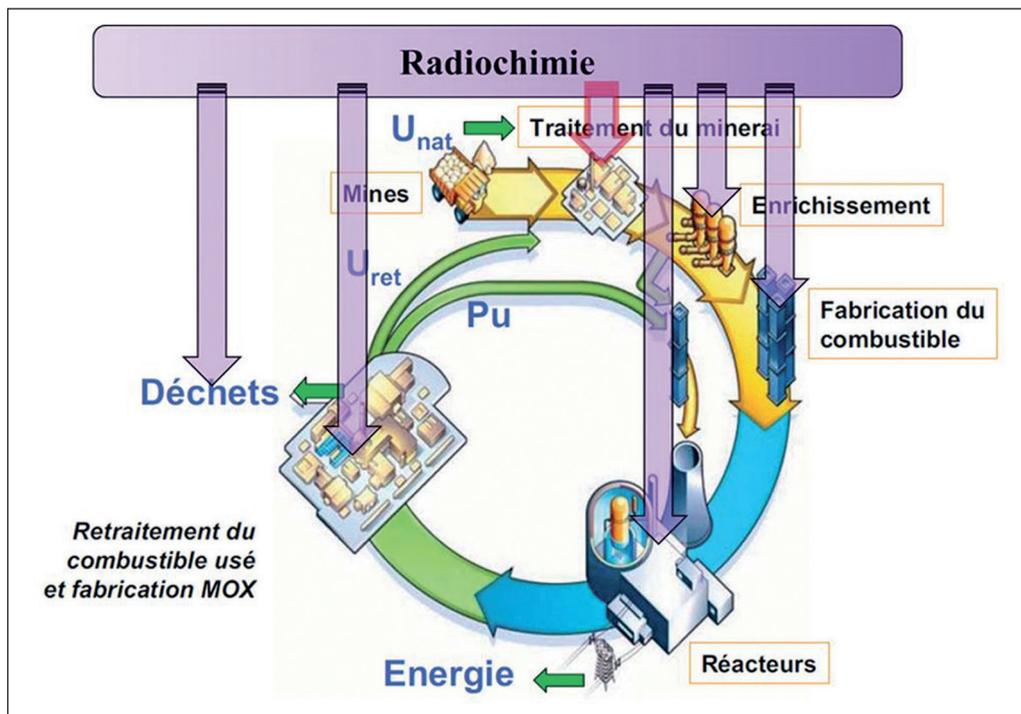


Figure 9

La chimie dans le cycle du combustible.

Source : CEA

### 2.1. Chimie et cycle du combustible

La matière première de l'énergie nucléaire est l'uranium. L'uranium est le seul élément chimique, la seule matière naturelle fissile, c'est-à-dire capable d'être engagée dans un processus de réaction en chaîne contrôlée. Cet uranium qui est un élément peu abondant, mais suffisamment cependant, pour être une source industrielle durable d'énergie, est aujourd'hui extrait de mines ; ces mines présentent une capacité de fourniture limitée, même si les délais avant épuisement sont suffisamment éloignés pour ne pas en être préoccupés dans l'instant. Cependant, il existe d'autres ressources naturelles d'uranium qu'il faut envisager si l'on veut permettre un développement de la technologie nu-

cléaire à hauteur des besoins d'énergie de la planète, notamment celui que l'on trouve dans les minerais dont on extrait le phosphate (Figure 10).

#### 2.1.1. Les apports de la chimie à l'optimisation des ressources

L'optimisation des ressources naturelles est un enjeu important et, ces dernières années, de nouvelles voies de recherche ont permis la mise au point de molécules extractantes, capables de récupérer efficacement l'uranium même en faible concentration dans un grand volume de minerais de phosphate (Figure 11).

#### 2.1.2. Chimie analytique et radiochimie

**Des techniques analytiques performantes et sensibles pour déterminer des données clés sur la chimie des actinides**

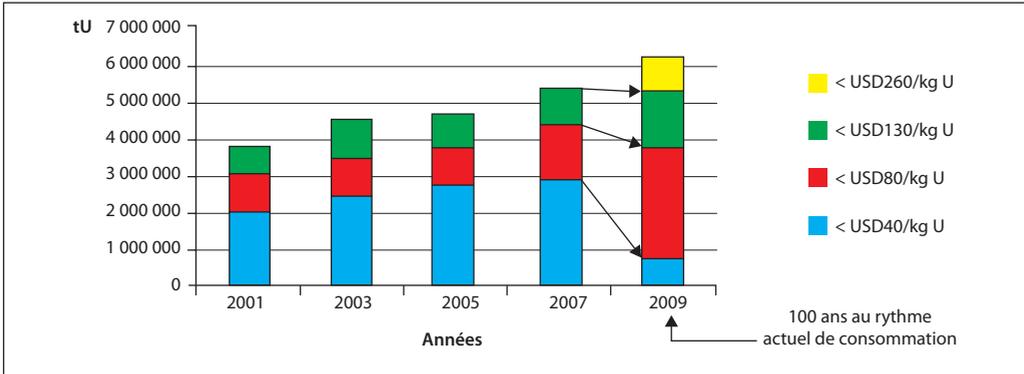


Figure 10

Les ressources en uranium naturel.

Prises en compte des ressources jusqu'à 260 \$/kg → 6,3 Mt de ressources identifiées.

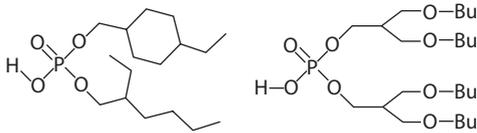
Cent ans de ressources au taux actuel de consommation avec les REP.



Figure 11

Apport de la chimie à l'optimisation des ressources.

Source : CEA



$E_{pot\ min}$  (KJ/mol)    HDEHP    -245    HBiDiBOPP    -288

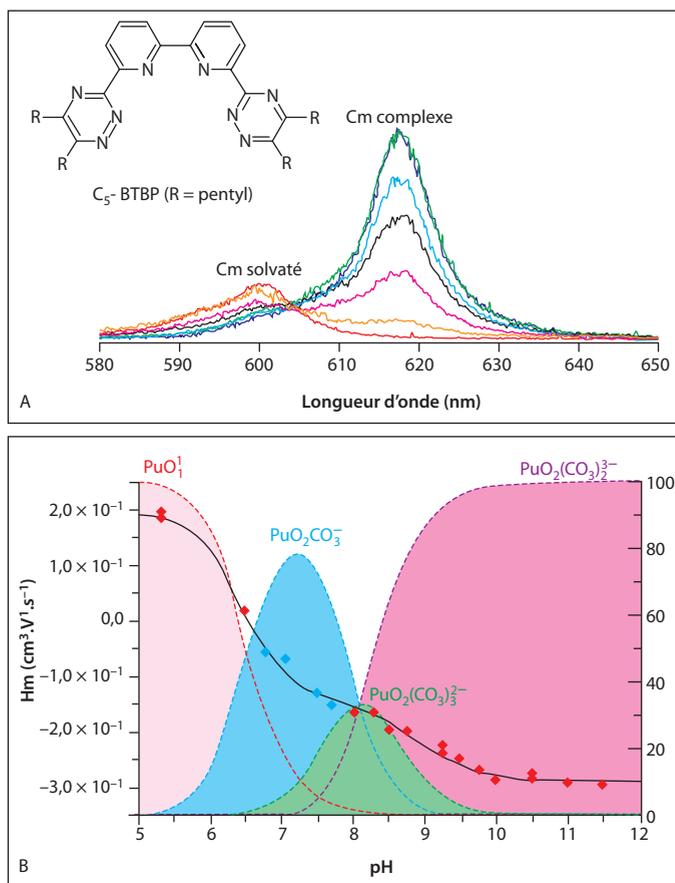
Exemple de molécules pour l'extraction à partir des phosphates

Même si la radioactivité est un phénomène naturel dans lequel nous baignons, et que nous sommes nous-mêmes pour partie radioactifs, il y a des doses qu'il ne faut pas atteindre si l'on ne veut pas que cette radioactivité soit effectivement dommageable

par les organismes vivants. Il y a donc un besoin, tout au long du cycle du combustible, de caractériser et d'identifier, à l'état de traces et de manière extrêmement fine, la quantité de matière radioactive présente dans notre environnement : par

Figure 12

**A.** Suivi et analyse de traces de curium par électrophorèse capillaire couplée à ICP-MS (concentration  $10^{-10}$  M).  
**B.** Identification et analyse des variétés chimiques du plutonium dans un mélange par spectroscopie laser résolue dans le temps (en milieu organique). Exemple : spectre de Pu(III)  $10^{-6}$  M.



exemple le curium, élément issu des combustibles usés du nucléaire, peut être identifié à l'état de traces infinitésimales, tout comme peut l'être le plutonium pour lequel on sait maintenant distinguer les différentes variétés sous lesquelles il peut exister dans une solution.

La **Figure 12** montre comment en utilisant la molécule complexante C<sub>5</sub>-BTP représentée en haut à gauche de la **Figure 12A**, le complexe du curium est remarquablement bien identifié à de très faibles concentration ( $10^{-10}$  M) par électrophorèse capillaire couplée à la spec-

trométrie de torche à plasma ICP-MS.

La **Figure 12B** montre comment par spectroscopie laser résolue dans le temps les variétés chimiques différentes du plutonium peuvent être clairement identifiées même à très faible concentration ( $10^{-6}$  M).

Revenons à la **Figure 9** pour examiner ce qui se passe de la mine jusqu'à la gestion des déchets.

### 2.1.3. Chimie et séparation des combustibles usés

La chimie joue un rôle important dans la réduction de la radiotoxicité des déchets ultimes du nucléaire. La **Figure 13**

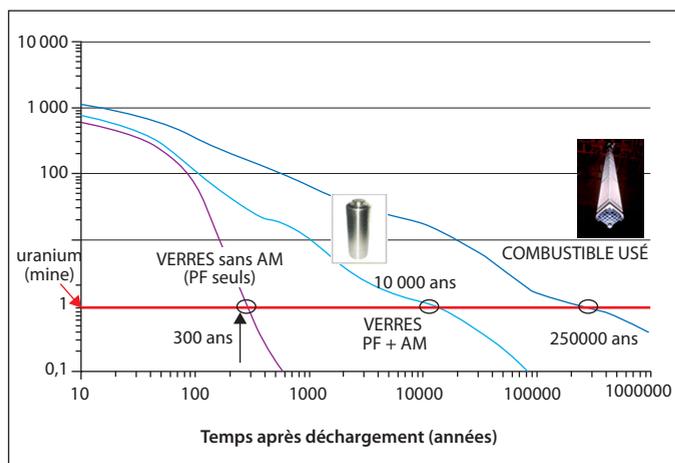


Figure 13

Radiotoxicité des déchets ultimes.

montre que la radioactivité du combustible usée est fortement exaltée par rapport à celle du minerai qui a servi à le fabriquer ; à ce niveau de dose, les organismes vivants ne peuvent mettre en œuvre des mécanismes efficaces de réparation des dommages qui peuvent être causés aux cellules, donc au matériel biologique de nos organismes, par les radiations. Il faut donc inertier ces déchets ultimes pour pouvoir les stocker.

Les déchets ultimes, c'est-à-dire les produits de fission de l'uranium, correspondent à environ 4 % d'un combustible usé, alors que 95 % des déchets sont de l'uranium qui n'a pas encore été consommé qui peut être recyclé, et que 1 % est ce qu'on appelle les actinides mineurs radiotoxiques, ceux qui ont, sous la forme de plutonium, d'américium, de neptunium ou de curium des durées de vie radioactives beaucoup plus longues, de plusieurs centaines de milliers d'années.

On sait maintenant extraire jusqu'à 99,99 % des matières dites recyclable de celles qu'il

convient de stocker parce qu'elles n'ont plus d'usage, mais qu'il faut confiner du fait de leur forte et durable radiotoxicité. L'enjeu est ensuite de séparer les déchets qui n'ont plus de valeur énergétique et qui sont à durée de vie relativement courte à l'échelle de temps humain (quelques centaines d'années au plus), de ceux qui sont effectivement dangereux à des échelles de temps beaucoup plus longues.

Par exemple, la **Figure 14** illustre comment l'extraction liquide utilisant des molécules complexantes adaptées permet d'extraire d'une solution aqueuse les actinides à très longue durée de vie.

Jusqu'à présent, les déchets recyclables contenant de l'uranium (U) et du plutonium (Pu) étaient extraits séparément, en particulier le plutonium était extrait sous forme de complexe oxalique par le procédé PUREX (**Figure 15**). Un nouveau procédé chimique complexe (COEX™) de traitement des combustibles usés permet maintenant, de co-extraire, par co-conversion

Figure 14

L'extraction liquide-liquide. Une technique de choix pour extraire/recycler les actinides. Les actinides sont représentés par les boules vertes.

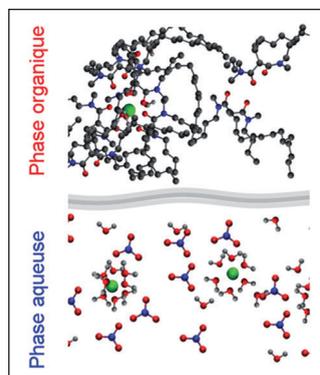
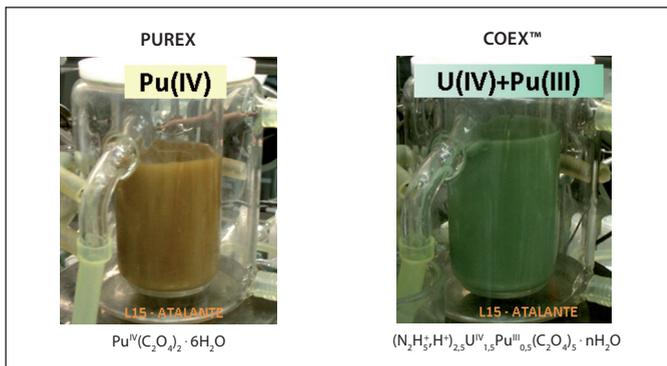


Figure 15

Nouveau procédé de traitement/ recyclage des combustibles usés : COEX™ : pas de plutonium séparé, à aucun moment ; co-extraction d'U-Pu ; la co-conversion oxalique de l'U et du Pu conduit à (U, Pu) O<sub>2</sub>.  
Source : CEA



oxalique, l'uranium et le plutonium en une fois, ce qui limite les manipulations complexes et représente des gains considérables non seulement en termes de radiologie et de sécurité pour les personnels, mais aussi du point de vue économique.

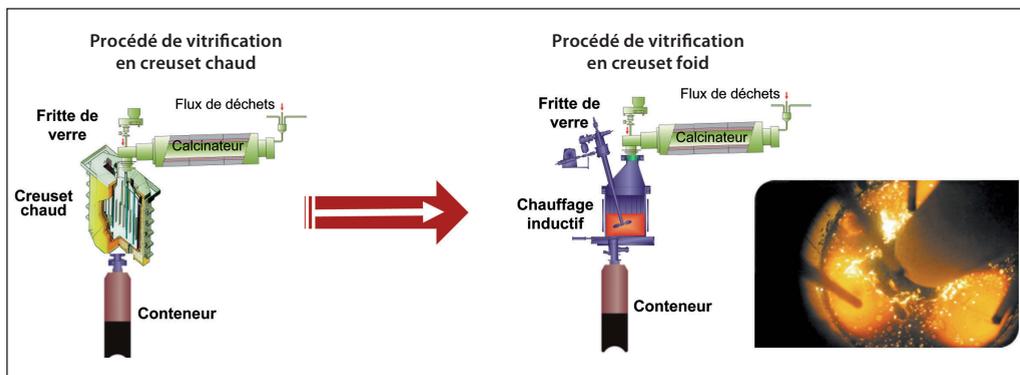
La meilleure façon de gérer la radiotoxicité des déchets ultimes est de les inertier en les insérant dans une matrice de verre jusqu'à ce que la radioactivité soit redescendue par décroissance naturelle à un seuil inférieur à la radioactivité initiale de l'uranium, et sans danger, c'est-à-dire au moins 300 ans, jusqu'à plusieurs dizaines de milliers d'années pour les actinides comme cela est montré sur la Figure 13.

Depuis 2010, un nouveau procédé de vitrification en creuset froid est mis en œuvre à La Hague (Figure 16). Les déchets et le verre sont fondus plus rapidement à plus haute température par chauffage inductif tandis que les murs du creuset sont directement refroidis, ce qui limite très fortement la corrosion et représente une économie et une simplification industrielle considérables.

Le verre est un matériau naturel que l'on peut extraire de certaines laves volcaniques pour connaître son évolution sur de très grandes échelles de temps. Ce type d'études a permis de fabriquer des verres de durée de rétention extrêmement longue, répondant aux objectifs de confinement sûr des déchets.

Figure 16

Vitrification : la technologie du creuset froid. En fonctionnement à La Hague depuis juin 2010.  
Source : CEA



## 2.2. Chimie des matériaux des réacteurs

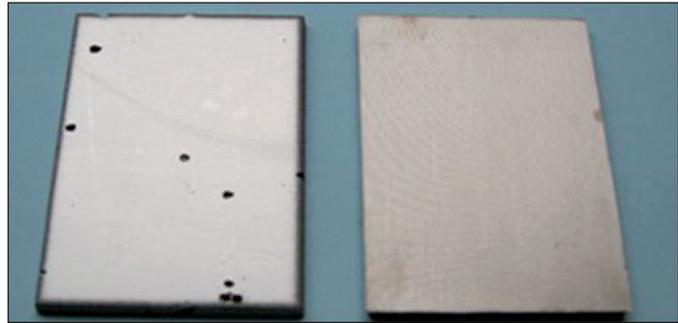
### 2.2.1. La prévention de la corrosion

L'enjeu majeur est de faire fonctionner le réacteur pendant une durée de vie prévue pour 50 à 60 ans, dans les conditions de sécurité maximum alors que tous les matériaux et en particulier les matériaux métalliques se transforment sous l'effet de l'oxydation au contact des produits avec lesquels ils se trouvent fonctionner.

La **Figure 17** montre un exemple de protection à la corrosion que l'on peut obtenir par la re-fusion laser de la surface de plaques d'acier en contact avec le fluide caloporteur d'un réacteur à eau pressurisée.

### 2.2.2. La prévention de la déformation

Dans les réacteurs nucléaires, les matériaux sont utilisés dans des conditions extrêmes : des températures de quelques centaines de degrés sous des pressions de quelques centaines d'atmosphère, sous un fort flux de neutrons issu de la fission du noyau d'uranium qui vient heurter leur surface. L'empilement des atomes des parois métalliques épaisses de quelques dizaines de centimètres est soumis à un véritable bombardement de neutrons qui se comportent comme des boules de billard ; certains atomes sont déplacés sous l'effet du choc, créant ainsi de nouvelles lacunes dans le métal. Il faut limiter au maximum ces déplacements pour ne pas modifier



**Figure 17**

*Corrosion des réacteurs à eau pressurisée.*

*Mise en évidence de l'influence bénéfique de la re-fusion laser d'un acier 304L face à la corrosion par piqûration superficielle, en milieu chloruré.*

Source : CEA

les propriétés mécaniques de l'enveloppe. On y réussit par un choix judicieux de l'acier constitutif de l'enveloppe, mais aussi par l'ajout de petites quantités de certains oxydes, sous forme de nanoparticules, qui peuvent effectivement considérablement améliorer la résistance à la déformation.

La **Figure 18** montre le résultat obtenu dans le cas de tubes en acier pour le gainage des combustibles d'un réacteur à neutrons rapides : sur les courbes de la **Figure 18C** de la figure, on voit clairement la différence entre la courbe rouge qui correspond à un acier ferritique sans ajouts de nanoparticules et la courbe verte qui correspond à l'acier du prototype qui contient des nanophases d'oxydes d'yttrium et de titane ; dans ce dernier cas, la déformation est fortement réduite, même pour 180 déplacements en moyenne par atome, ce qui est considérable.

La chimie intervient donc à toutes les étapes de la production de l'énergie nucléaire et est essentielle pour un développement sûr et durable de cette dernière, la sûreté absolue sans relâchement de matières radioactives dans notre environnement étant

Figure 18

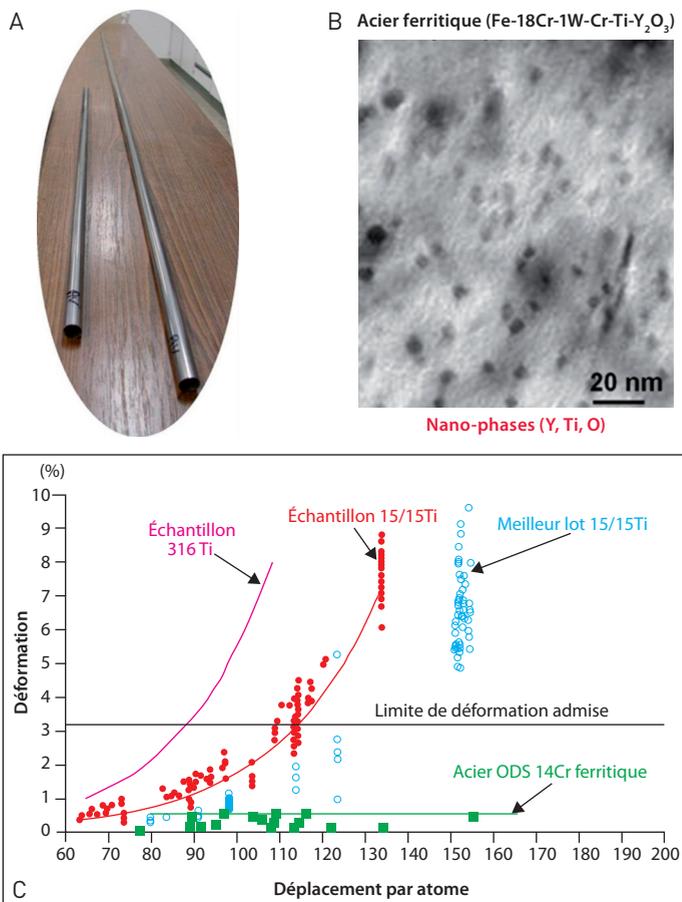
Les matériaux pour le gainage des combustibles à très fort taux de combustion des réacteurs à neutrons rapides au sodium.

**A.** Prototypes de tubes en acier ODS 14Cr ferritique (nuance Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aux dimensions de la gaine du futur réacteur RNR-Na.

**B.** Image microscopique des nanophases d'oxydes.

**C.** Courbe de déformation de l'acier ODS 14Cr ferritique (verte) comparée à celles d'autres aciers (courbes rouge et rose).

Source : CEA



une exigence parfaitement légitime de nos concitoyens.

### 3 Chimie et énergies renouvelables

Nous avons vu précédemment que nous devons par substitutions aussi larges que possible des combustibles fossiles, ne serait-ce que pour en prolonger la durée de vie et la disponibilité pour les générations futures, essayer d'utiliser au mieux la combinaison énergie nucléaire/ énergies renouvelables.

Le CEA est fortement mobilisé sur cet objectif et fait pour cela appel très fortement à la chimie, pour permettre le dé-

veloppement des composants des cellules photovoltaïques, les matériaux pour les batteries, les catalyseurs pour la transformation de la biomasse, les composants pour le stockage électrochimique ou les piles à combustibles (Figure 19).

C'est un travail considérable dans lequel le CEA est engagé avec toute la communauté scientifique et industrielle française pour, d'une part, extraire et développer effectivement les matières premières indispensables à cette stratégie et, d'autre part, pour les mettre en forme et les recycler. En voici quelques exemples.



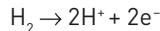
### 3.1. La chimie des nanomatériaux

Les nanomatériaux et la nanochimie sont des éléments clés pour développer les énergies dé-carbonnées et économiser les ressources naturelles. Les nano-catalyseurs pour les piles à combustibles, les nano-poudres pour les nouvelles batterie lithium/ion, les nano-films de silicium pour les cellules solaires, tous ces nanomatériaux sont des composants cœurs, dans la logique de découverte des ruptures technologiques et des innovations majeures dont nous avons besoin dans une stratégie de compétitivité intégrant l'ensemble de la chaîne de l'énergie. Presque toutes les énergies renouvelables sont encore aujourd'hui à des coûts beaucoup trop élevés pour être compétitives avec les énergies hydraulique ou nucléaire qui sont aujourd'hui les moins onéreuses. Ces composants cœurs sont intégrés dans des démonstrateurs et testés effectivement en grandeur nature, par exemple sur des véhicules,

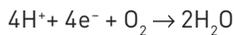
ou dans un habitat, pour en démontrer effectivement la performance (**Figure 20**).

#### 3.1.1. Les piles à combustible

Une pile à combustible fabrique de l'électricité grâce à l'oxydation, sur une électrode recouverte d'un catalyseur au platine (l'anode), d'un combustible réducteur tel que l'hydrogène selon la réaction :



Couplée à la réduction sur l'autre électrode (la cathode) d'un oxydant tel que l'oxygène de l'air :



Les électrodes recouvertes d'un catalyseur à base de platine et l'électrolyte qui permet la circulation des protons dans la pile constituent les éléments essentiels de cette dernière. La quantité de catalyseur nécessaire pour produire efficacement la même quantité d'énergie par unité de temps a été réduite d'un facteur 40 à 50 000 entre 1955 et 2005. La raison est l'amélioration de la nano-architecture des électrodes qui

Figure 19

Les énergies renouvelables.

Source : CEA

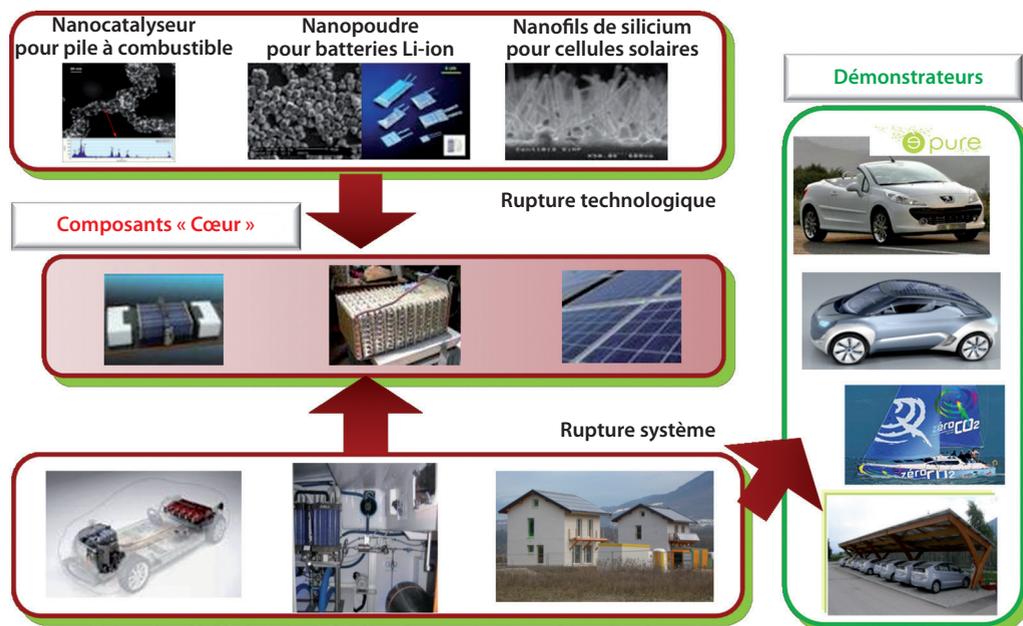


Figure 20

La chimie des nanomatériaux : une stratégie intégrant l'ensemble de la chaîne de l'énergie, une approche globale des systèmes énergétiques.

Source : CEA

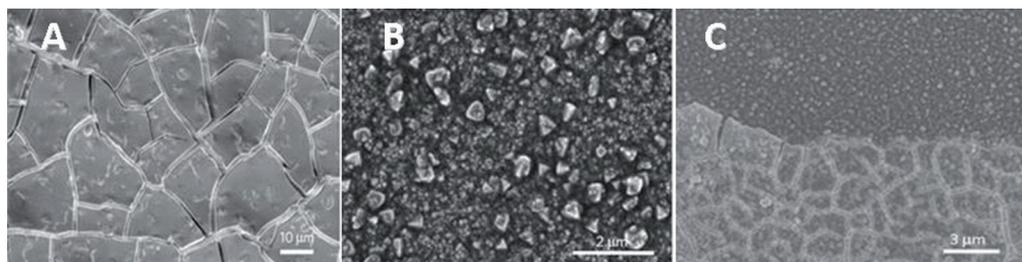
permet l'utilisation de 100 % du platine : en effet, seuls les atomes à la surface du catalyseur sont actifs pour accélérer la vitesse d'une réaction chimique, donc plus une particule de platine est petite, plus le nombre d'atomes en surface est grand par rapport au nombre total d'atomes de la particule. Comme le platine est très cher (36 000 €/kg actuellement) il y a donc intérêt à avoir des matériaux aussi dispersés que possible, c'est-à-dire des particules aussi petites que possible. C'est ce que les chimistes ont su réaliser récemment.

Par ailleurs, le coût élevé du platine a conduit à chercher d'autres éléments substitués plus abondants et moins chers ; récemment, des chercheurs du CNRS, du CEA et des universités ont mis en évidence une variété de cobalt capable de remplacer le platine avec la même efficacité

dans la réaction d'électrolyse de l'eau (l'inverse de la réaction qui se passe dans la pile). Ce nouveau catalyseur est préparé par électrodéposition à partir d'une solution de nitrate  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sur une électrode à base d'oxyde métallique (FTO) en milieu neutre.

Le catalyseur existe sous deux formes entre lesquelles il peut évoluer, l'une qui catalyse la production d'hydrogène appelée ( $\text{H}_2$ -CoCat), l'autre qui catalyse la production d'oxygène ( $\text{O}_2$ -CoCat) à partir d'eau.

La Figure 21 montre l'image par microscopie électronique à balayage d'une électrode modifiée par le dépôt de ce nouveau catalyseur. La Figure 21A montre le catalyseur  $\text{O}_2$ -CoCat, la Figure 21B montre le catalyseur  $\text{H}_2$ -CoCat et la Figure 21C la préparation du catalyseur  $\text{H}_2$ -CoCat en condition réductrice, puis le



passage en condition oxydante où l'on voit la forme  $O_2$ -CoCat qui apparaît pour la partie inférieure de l'électrode.

### 3.1.2. Les batteries

Le stockage de l'énergie dans les batteries est un enjeu stratégique majeur pour le développement des énergies renouvelables intermittentes. Une batterie est un assemblage complexe de composants, chacun d'entre eux faisant appel très largement à des matériaux et à des phénomènes physico-chimiques très élaborés. L'objectif est de transporter le maximum d'énergie, avec le maximum de sécurité durant de très nombreux cycles (Figure 22).

Beaucoup d'efforts et de progrès ont été accomplis dans les trente dernières années grâce en particulier aux nanomatériaux et aux électrodes nano-structurées qui sont la clé des nouvelles batteries lithium-ions.

En 1980, l'autonomie d'un véhicule équipé d'une batterie électrique n'était que de 30 km avec des cycles peu nombreux, donc une durée de vie courte. Aujourd'hui les véhicules électriques sont capables de faire 250 km avec une excellente fiabilité et l'objectif est d'aller encore beaucoup plus loin, d'atteindre une

autonomie de 300 km et plus en combinant éventuellement la batterie avec une pile à combustible (Figure 23).

### 3.1.3. L'énergie photovoltaïque

Comme 80 % des matériaux actuellement utilisés dans les cellules photovoltaïques sont du silicium ultra pur, on utilisait pour cela les rebus de silicium de qualité électronique, mais ces rebus ne sont plus maintenant en quantité suffisante pour le développement du solaire.

Une autre solution a été recherchée dans le cadre d'une recherche coopérative entre CEA et le CNRS pour produire du silicium de très haute pureté.

Elle consiste à fondre, à plusieurs centaines de degrés, le silicium métallurgique pour faire remonter les impuretés résiduelles en surface (soufre et bore) ou elles sont alors éliminées sélectivement, en perdant le minimum de silicium, par évaporation par une torche à plasma, c'est-à-dire un jet de matière gazeuse extrêmement chaude et de haute réactivité chimique (Figure 24).

L'optimisation du rendement énergétique des cellules photovoltaïques est un enjeu important dans lequel la chimie de l'état solide joue un grand

Figure 21

Image MEB d'une électrode modifiée par déposition (A) de  $O_2$ -CoCat dans des conditions oxydantes (+1,16 V versus Ag/AgCl), (B) de  $H_2$ -CoCat dans des conditions réductrices (-1,0 V versus Ag/AgCl) et (C) préparation d' $H_2$ -CoCat en conditions réductrices puis switch vers des conditions oxydantes pour la partie inférieure de l'électrode.  
A. Janus Nature materials. cobalt-based catalytic material for electro splitting of water, 11, 802-807 (2012).

Source : CEA

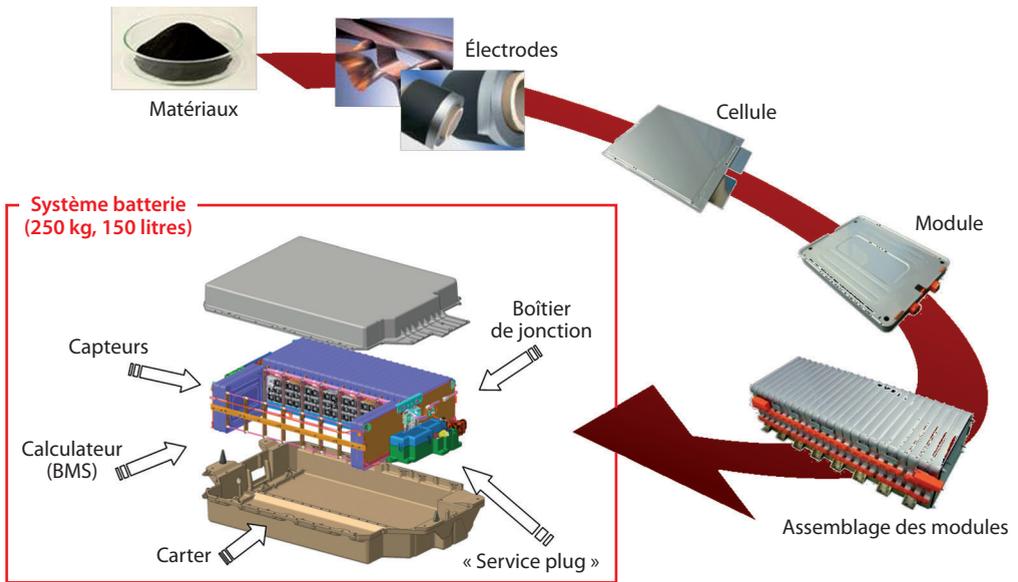


Figure 22

Processus de fabrication d'une batterie lithium-ion pour un véhicule électrique.

Source : CEA

Figure 23

Nanomatériaux et électrodes nano-structurées : la clé des batteries Li-ion.

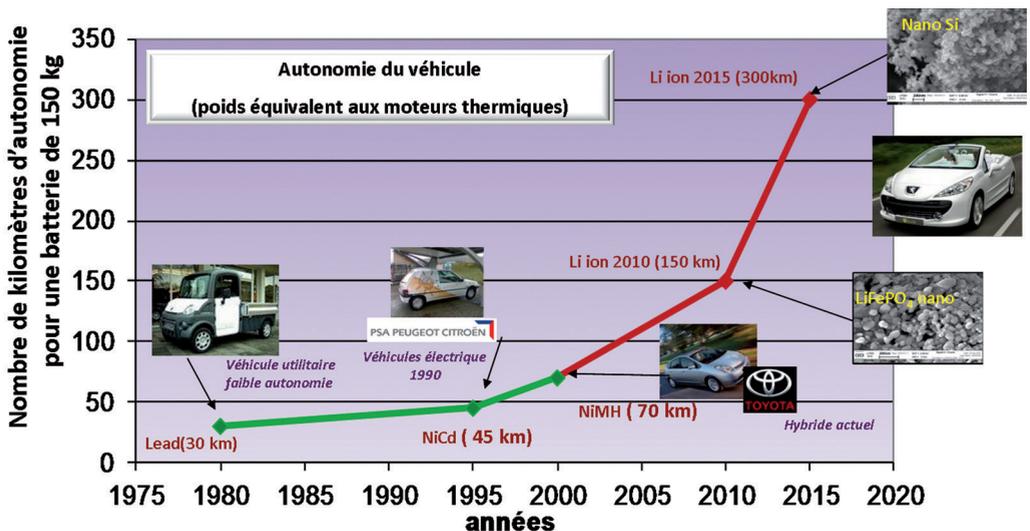
Source : CEA

rôle. Sur un substrat de silicium, grâce à un catalyseur, on peut faire croître des fils de silicium de section contrôlée (Figure 25 B). Chaque fil selon sa section absorbe une fréquence lumineuse différente (Figure 25 A) au lieu d'une seule fréquence pour une plaque de silicium, ce qui permet d'utiliser tout le spectre de l'énergie du soleil.

### 3.2. La biomasse source d'énergie renouvelable

La nature utilise l'énergie solaire pour produire via la photosynthèse la biomasse par combinaison de dioxyde de carbone et de l'eau.

Les carbohydrates de la matière végétale de la biomasse constituent une large palette de matière première

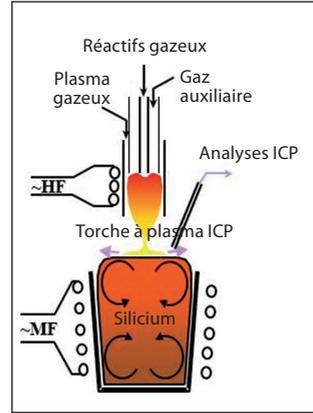




**Figure 24**

Purification du silicium par plasma pour les cellules solaires. Procédé de purification du silicium par plasma inductif (Photosil)<sup>®</sup> obtention de silicium de grade solaire, pour des cellules solaires de rendement électrique supérieure à 16,5 %. Industrialisation de ce procédé en cours, pour une mise en œuvre début 2013, avec une capacité de production finale de 5 000 t/an.

Source : CEA



renouvelable : plantes à fibres, bois et dérivés, oléagineux, algues et micro-algues.

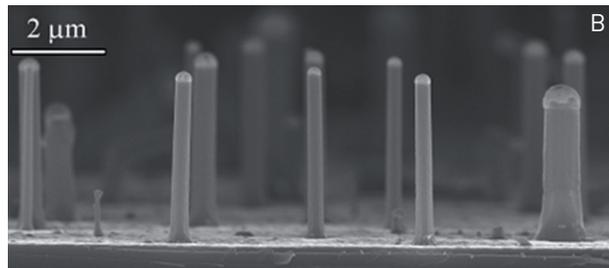
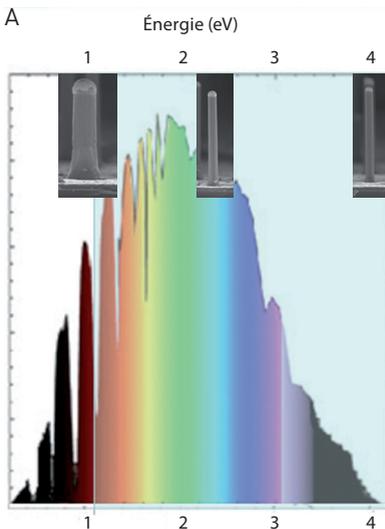
La biomasse est une ressource encore sous-exploitée qui peut être utilisée pour la production d'énergie ainsi que pour la chimie et l'industrie. Combustion, transformation chimique et fermentation sont les trois processus utilisés pour sa valorisation (Figure 26).

Produits en remplacement de l'essence et du diesel, les

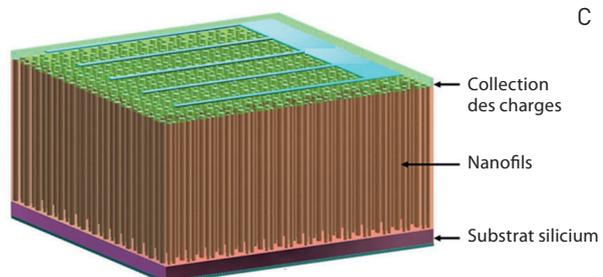
biocarburants sont issus de procédés de transformation chimiques et doivent faire face à des challenges techniques et économiques. Les biocarburants de première génération ont utilisé des cultures destinées traditionnellement à l'alimentation, la deuxième génération est produite à partir de plantes non alimentaires à forte productivité, de résidus de récoltes ou de bois. Toutefois, la consommation d'énergie réclamée par l'exploitation de

**Figure 25**

Optimisation du rendement des capteurs solaires. Une approche complémentaire aux hétérojonctions Si.



Intégration de nanofils de silicium dans une cellule solaire



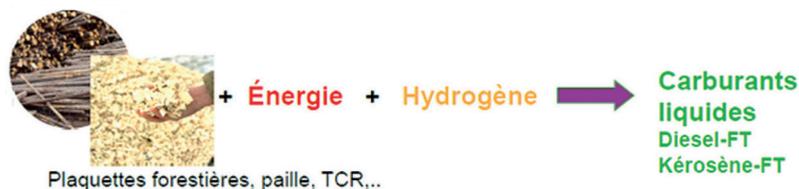
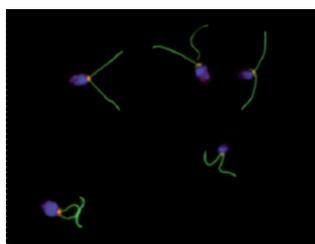


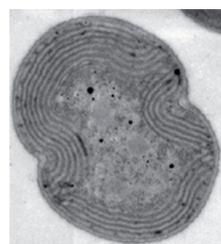
Figure 26

Biomasse et bioénergies : utiliser les compétences de la chimie des procédés pour le développement de la biomasse de 2<sup>e</sup> génération.

Source : CEA



Chlamydomonas vue par microscopie à fluorescence



Vue en MET de la cyanobactérie Synechocystis PCC6803

cette biomasse par différentes méthodes (procédés thermo-chimiques ou catalyse enzymatique) en limite encore l'intérêt.

La troisième génération est déjà à l'étude : par exemple, pour produire de l'hydrogène, elle fait appel à de nouveaux

catalyseurs bio-inspirés pour remplacer notamment le platine, à la chimie enzymatique dans l'ingénierie et la synthèse de catalyseur, et à l'utilisation des micro-organismes comme les cyano-bactéries ou de micro-algues (Figure 27).

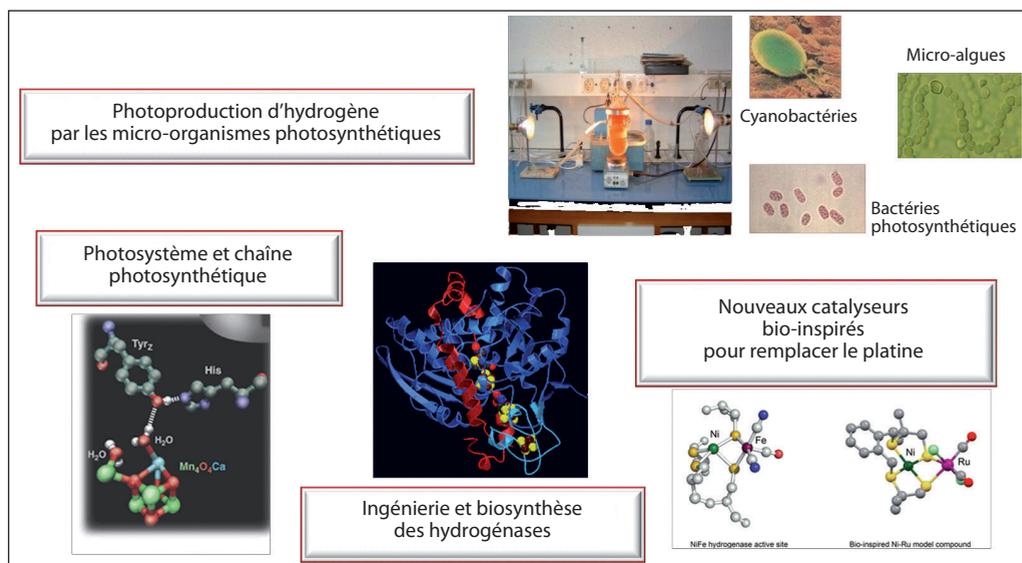


Figure 27

Le programme bio-hydrogène.  
Source : CEA

### 3.2.1. L'éolien

La qualité des matériaux (bétons, métaux) leur résistance mécanique, les problèmes de corrosion (notamment dans l'éolien marin) et de recyclage jouent un grand rôle dans le développement de cette filière (Figure 28).

### 3.2.2. Le recyclage du CO<sub>2</sub>

Les besoins en électricité d'une population mondiale en constante augmentation laissent prévoir que les sources énergétiques les plus exploi-

tées en 2050 seront encore le charbon, le gaz naturel et le gaz de schiste. Avec des consommations prévisibles multipliées par 2,5 et 3 la teneur de l'atmosphère en CO<sub>2</sub> finirait par augmenter considérablement.

L'extraction et la valorisation du dioxyde de carbone deviennent ainsi des stratégies de développement durable.

Un exemple est d'utiliser le dioxyde de carbone avec par exemple une amine pour produire ainsi des matières valori-

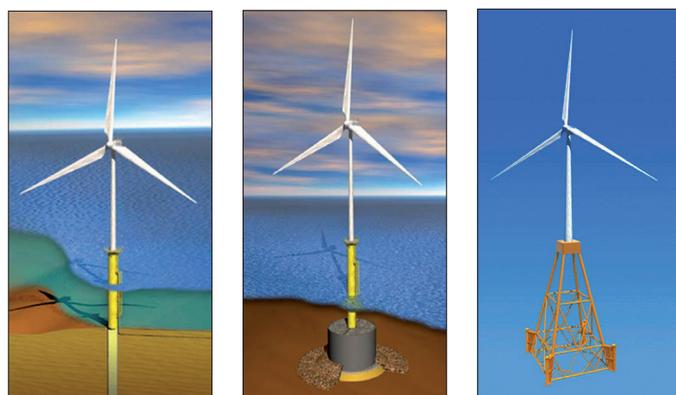
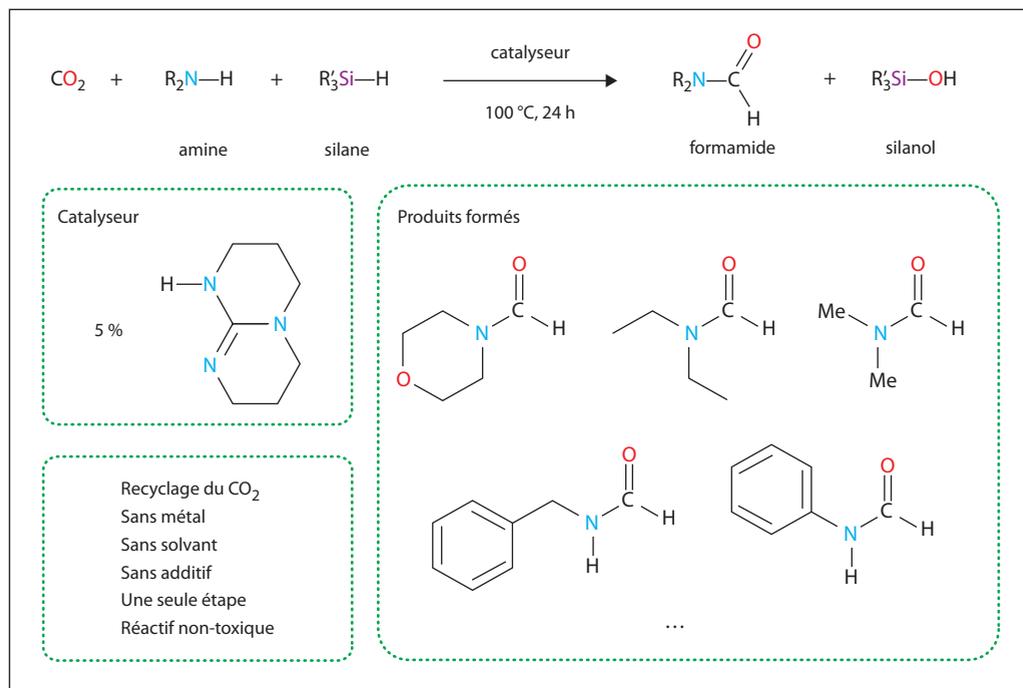


Figure 28

Matériaux pour le développement de l'éolien. Amélioration des matériaux (bétons, métaux) constitutifs des éoliennes.

Source : CEA



**Figure 29**

Recyclage du CO<sub>2</sub>. L'utilisation du CO<sub>2</sub> pour produire des composés chimiques réutilisables est une alternative prometteuse à la pétrochimie. Réaction de recyclage du CO<sub>2</sub> en formamides.

sables qui pourront être effectivement recyclées (Figure 29).

La transformation du CO<sub>2</sub> en méthane ou en méthanol par réaction avec l'hydrogène issu

du stockage des énergies renouvelables intermittentes pourrait aussi constituer une nouvelle source d'énergie mais le coût est encore très élevé.

## Conclusion

La chimie intervient à tous les stades dans l'ensemble des technologies clés pour la production, le stockage, la distribution et la transformation de l'énergie.

La chimie de l'énergie fait appel à de très nombreuses disciplines de la chimie pour résoudre les défis auxquels nos sociétés sont confrontées.

Les concepts innovants feront appel à des connaissances réunissant la biologie, la physique, la chimie, la mécanique des fluides, l'informatique.

Les procédés du futur devront reposer sur une analyse de leur cycle de vie pour être durables et économes des ressources naturelles grâce à une chimie innovante.

## RÉSUMÉ DES DÉBATS AVEC LE PUBLIC DU COLLOQUE

### **Pourrait-on envisager la réduction du dioxyde de carbone atmosphérique par l'hydrogène, obtenu, par électrolyse ou même craquage de l'eau ?**

À l'heure actuelle, cette piste est peu utilisée car trop coûteuse en énergie mais l'imagination et la créativité des chimistes étant sans limite pourquoi pas, un jour ?

### **Que penser de la méthanisation comme moyen de transformation de la matière végétale ?**

Oui, c'est une piste, et il y a un certain nombre de pays dont le nôtre où des efforts très importants sont faits. L'ADEME (l'Agence de l'environnement et la maîtrise d'énergie) vient de proposer un certain nombre de programmes dans lesquels figure la méthanisation. La méthanisation est un phénomène plus biologique que chimique, puisque la transformation est actuellement faite avec un certain nombre d'enzymes.

La méthanisation est une possibilité d'usage tout à fait intéressante des énergies renouvelables.

### **La question porte sur le remplacement des métaux précieux ; aussi bien pour la catalyse que dans les matériaux qui doivent résister à des contraintes très fortes dans le domaine du nucléaire, on a besoin de plus en plus de métaux précieux qui vont devenir rares. Comment faire face à ce défi, car à l'avenir on aura besoin de trouver des substituts comme le cobalt pour le platine comme cela a été montré dans le texte.**

Effectivement un des enjeux majeurs aujourd'hui, du développement de toutes les énergies, mais plus encore des énergies renouvelables, c'est la disponibilité des métaux précieux. Peu de gens savent peut-être que, dans une éolienne, pour les plus grosses, il y a jusqu'à 500 kilos de métaux précieux. Pourquoi ? parce qu'il y a là effectivement des bobines magnétiques et tout un ensemble de composants qui, si on veut qu'ils soient au meilleur niveau de performance, fait appel à des métaux précieux.

Alors il y a deux pistes. La première piste, c'est celle d'essayer d'extraire du sous-sol de plus en plus de ces métaux précieux, c'est-à-dire de développer un certain nombre de moyens chimiques de séparation de ces métaux précieux de la gangue dans laquelle ils se trouvent, donc aujourd'hui on exploite à des proportions qui sont du pour cent, ou même du dixième de pour cent, ce qui veut dire que pour une tonne de minerai, on sait récupérer une dizaine de kilos, et parfois même un kilo. Donc il faut mettre au point des molécules capables avec je dirais beaucoup d'intelligence, d'aller chercher ce métal précisément, de l'extraire dans des conditions économiquement viable, et du point de vue environnemental parfaitement respectueuses de l'environnement.

La seconde méthode est le recyclage. Le challenge aujourd'hui est d'être capable de concevoir des équipements où, dès le début, nous imaginons ce que la chimie sera capable de faire pour recycler les matériaux quand ils seront hors d'usage.

On peut imaginer que la première étape de récupération sera la séparation mécanique du dispositif dans lequel ils sont insérés, mais ensuite ils sont très souvent inclus dans des mélanges, extrêmement intimes, dans lesquels seule la chimie pourra effectivement les extraire. Et là il y a un formidable défi pour les chimistes : accroître la capacité de recyclage. Nous sommes en effet en train, avec la croissance de la population, de consommer en quelques décennies plus de métaux précieux que l'histoire de l'humanité ne l'a jamais fait. Donc cet enjeu est majeur : les énergies renouvelables ne pourront pas se développer si l'on ne maîtrise pas effectivement ce cycle des métaux précieux.

