Nouvelles technologies de l'énergie en rupture ?

Hervé Bercegol, Sophie Didierjean, Mathieu Étienne, François Kalaydjian, Jean Le Bideau, Fabrice Lemoine, Guy Maisonnier, Gaël Maranzana, Fabrice Patisson, Abdelilah Slaoui.

Alliance ANCRE

Table des matières

1	Enjeux pour 2050 : Décarboner – Défossiliser l'énergie	2
2	Stockage électrochimique	2
2.1	Batteries du futur à électrodes solides.....	2
2.2	Batteries redox-flow durables	3
3	Électrolyse de l'eau et bioélectrolyse.....	3
4	Défossilisation des carburants, de la chimie et des matériaux.....	4
4.1	Défossiliser la sidérurgie	4
4.2	CCUS : Capture, Utilisation et Stockage du CO ₂	5
4.3	Chimie, carburants électriques et solaires	6
5	Perspectives.....	7

Résumé-chapeau

La question climatique impose une forte accélération de l'innovation dans les technologies de l'énergie et les procédés bas carbone. L'introduction massive d'énergie renouvelable intermittente nécessite la mise en œuvre de dispositifs de stockage de l'électricité à bas coût et durable, l'utilisation de vecteurs énergétiques décarbonés et versatiles tel que l'hydrogène produit par électrolyse. Au-delà, les secteurs des carburants pour les transports, de la chimie, des matériaux doivent être massivement défossilisés, en ayant recours au captage et à la séquestration du CO₂ dans les procédés industriels, dont une partie peut être réutilisée comme matière première, ou en faisant appel à des procédés plus neutre en carbone dans les secteurs très émetteurs (sidérurgie). Enfin, le co-conversion de l'hydrogène et du dioxyde de carbone en carburants et molécules d'intérêt mise sur des technologies de rupture telles que la biologie synthétique, la photocatalyse ou encore l'électrosynthèse.

Mots-clés : conversion de l'énergie ; stockage de l'électricité ; stockage d'énergie chimique ; hydrogène ; CCUS ; recyclage du CO₂; industrie bas carbone ; décarbonation ; défossilisation

Keywords : energy conversion ; electricity storage ; chemical energy storage ; hydrogen ; CCUS ; CO₂ recycling ; low carbon industry ; decarbonation ; defossilization

1 Enjeux pour 2050 : Décarboner – Défossiliser l'énergie

La question climatique, cruciale pour le rythme de transformation des technologies de l'énergie, a été remise sur le devant de la scène par l'accord de Paris de la COP21. L'agence internationale de l'énergie (IEA, 2017) note qu'atteindre +2°C (2DS "2°C scenario") suppose un volontarisme sans précédent pour déployer les technologies bas carbone existantes et un soutien très fort de l'innovation, efforts qui seraient encore amplifiés pour un scénario en dessous de 2°C (B2DS pour "beyond 2 degrees scenario" équivalent à +1.75°C). Le rapport spécial du GIEC en Octobre 2018 (IPCC 2018) a mis en lumière l'intérêt et la difficulté de limiter l'augmentation de température moyenne par rapport au niveau préindustriel à +1.5°C à l'horizon 2100. Les scénarios permettant d'atteindre cet objectif (IPCC 2018) reposent soit sur des efforts inédits d'efficacité énergétique et de sobriété réalisés au plus tôt, soit sur une mise en œuvre à grande échelle, avant 2050 et jusqu'à la fin du XXI^e siècle, de technologies d'émissions négatives de CO₂.

Au niveau mondial, l'objectif des 2°C (IEA, 2017) impose déjà d'avoir réduit en 2040 de près de 80 % les émissions du secteur électrique et de l'ordre de 35 % en moyenne celles liées à la consommation énergétique finale des secteurs du transport, du bâtiment et de l'industrie. Pour ce faire, il faut agir sur chacun des maillons de la chaîne énergétique.

Production d'électricité renouvelable, nucléaire, ou fossile décarbonée, complétée par des outils de flexibilité comme le stockage d'électricité (cf. §2), utilisation de biomasse et de chaleur renouvelable font ainsi partie des options permettant d'envisager une décarbonation quasi complète. Un panel de solutions devra être déployé intégrant sobriété, gestion de l'offre et de la demande, efficacité énergétique, développement des énergies décarbonées ou des émissions négatives de CO₂ par la mise en œuvre de technologies de CCUS¹.

L'hydrogène (cf. §3) et les technologies CCUS sont en cours de mobilisation pour décarboner l'industrie (cf. §4). Cela ouvre alors la voie aux options de valorisation du CO₂ sous forme de CH₄ grâce aux procédés de méthanation ou aux carburants de synthèse, « E-fuels », stockant l'énergie électrique ou plus directement l'énergie solaire sous forme d'hydrocarbures. Cela viendrait compléter, pour le secteur de la mobilité, les motorisations électriques avec ou sans hydrogène, ou l'usage des biocarburants et du biogaz.

Ce chapitre va balayer différents domaines technologiques où des ruptures pourraient survenir pour approcher les objectifs cités plus haut.

2 Stockage électrochimique

La décarbonation de l'électricité par les énergies renouvelables demande des technologies de stockage de l'énergie efficaces et de longue durée. Le stockage électrochimique figure parmi les solutions les plus prometteuses. De très grands efforts, scientifiques et technologiques sont déployés en vue d'augmenter la densité massique d'énergie, la capacité globale de stockage, la durabilité des batteries tout en assurant la soutenabilité de la filière en termes de ressources primaires.

2.1 Batteries du futur à électrodes solides

La demande croissante en stockage d'énergie et les prévisions de diminution par deux du coût du kWh stocké dans une batterie lithium accentuent encore la question des ressources limitées en lithium et en cobalt (NYKVIST 2015). Parmi les alternatives possibles, les dispositifs à base de sodium semblent particulièrement intéressants en raison de son abondance, de son bas prix et du faible impact écologique de son extraction. Ces batteries présentent des performances raisonnables, entre autres grâce au potentiel redox du couple Na⁺/Na, conduisant à des performances presque aussi élevées que celles obtenues avec

¹ CCUS : captage, stockage et utilisation du CO₂ (en anglais CO₂ Capture, Utilisation et Storage)

Li⁺/Li (KUNDU 2015). Les batteries à air pourraient utiliser le dioxygène ambiant en tant qu'espèce électro-active pour l'électrode positive et apporter un gain théorique très important du fait de la disponibilité illimitée en tout lieu du dioxygène. Leur développement se heurte à la présence des autres composants de l'air qui limitent le nombre de cycles de charge-décharge possibles (ASADI 2018). Seules les batteries zinc-air, qui présentent une énergie stockée moindre que les batteries lithium-air (pour un coût nettement inférieur), trouvent actuellement un débouché commercial². Les systèmes aqueux sont aussi très étudiés et présentent une énergie stockée moindre ainsi qu'une puissance limitée³. Il faut aussi noter les efforts importants pour amener sur le marché les systèmes à base de soufre qui présentent des énergies massiques plus élevées que ceux à base de lithium, ou encore plus élevées avec les batteries à base de silicium. Enfin les batteries organiques se développent, permettant de s'affranchir à faible coût de nombreuses contraintes environnementales et géopolitiques.

2.2 Batteries redox-flow durables

Les batteries redox à circulation (redox flow batteries) sont parfaitement adaptées au stockage massif de l'énergie électrique intermittente car la puissance électrique produite par leurs cellules électrochimiques (typiquement 100 à 500 kW) est découplée de leur capacité de stockage dans des volumes variables d'électrolyte (jusqu'à 800 MWh pour un projet à Dalian, Chine). Elles ont généralement une mise en œuvre et une maintenance relativement faciles, et la perspective d'un coût de fabrication réduit pourrait les rendre rapidement compétitives. Développée dans les années 1980 par une équipe australienne, la technologie actuellement la plus mature est la batterie tout vanadium. Cependant, pour diminuer encore le coût de stockage de l'énergie et éviter de dépendre de ressources limitées en vanadium, d'autres couples redox sont étudiés afin de mettre au point des électrolytes à base de composés organométalliques et de molécules organiques en milieu aqueux. Les batteries développées avec ces composés, notamment par la société Française Kemiwatt, s'inscrivent clairement dans le développement durable mais nécessitent encore un effort de recherche en chimie, matériaux et ingénierie.

3 Électrolyse de l'eau et bio-électrolyse

Malgré les progrès attendus, les batteries ne pourront pas répondre aux besoins de stockage associant compacité et grande capacité. Le seul exemple de stockage dense, fiable et de longue durée est l'énergie sous forme de liaisons chimiques.

La première des molécules visées est l'hydrogène H₂, obtenu par conversion de l'énergie électrique grâce à un électrolyseur. Le déploiement à grande échelle des énergies électriques renouvelables variables va conduire à des excédents de production qui seront autant d'énergie bon marché à valoriser sous forme d'hydrogène. Une cellule élémentaire d'un électrolyseur est constituée d'un électrolyte, dont le rôle est de transporter des ions, pris en sandwich entre deux électrodes poreuses à la surface desquelles se produisent les demi-réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène. Il existe différentes technologies qui diffèrent de par la nature de l'électrolyte (Figure 1). Les électrolyseurs alcalins qui utilisent une solution de potasse (KOH) sont une technologie mature pour la production stationnaire de grandes quantités d'hydrogène, mais mal adaptés aux transitoires typiques des énergies intermittentes. Les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons sont beaucoup plus compacts et réactifs, mais leurs électrodes sont à base d'Iridium et de platine disponibles en quantité limitée. La technologie à oxyde solide qui fonctionne à haute température (700°C) semble prometteuse en termes d'efficacité, mais peu souple. Si l'on postule que l'énergie électrique excédentaire sera bon marché et, tout comme les usages de l'hydrogène, dispersée sur le territoire, il y a un intérêt tout particulier à développer une technologie de

² www.nantenergy.com

³ www.aquionenergy.com ; www.znrblog.wordpress.com

bas CAPEX, peut-être moins efficace, mais implantable en masse. Il s'agira peut-être de l'électrolyse à membrane alcaline qui ne nécessite pas de métaux nobles mais des membranes échangeuses d'anions suffisamment performantes et durables. On mentionnera aussi la bio-électrolyse qui associe la biodégradation de matière organique par une bioanode avec la production d'hydrogène. Cette approche diminue fortement l'énergie électrique nécessaire pour produire l'hydrogène à la cathode, dont le catalyseur pourrait également être bactérien.

Figure 1 : Schéma de principe des différentes voies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

4 Défossilisation des carburants, de la chimie et des matériaux

De nombreux travaux visent à passer outre les ressources fossiles. On citera la défossilisation de la sidérurgie (§Erreur ! Source du renvoi introuvable.) où le charbon est remplacé par l'hydrogène obtenu par des procédés bas carbone. Mais, dans la plupart des cas, le carbone reste un élément important des produits et il s'agit de travailler sur le cycle du carbone pour le rapprocher le plus possible d'une économie circulaire : nous aborderons le CCUS au §4.2.

4.1 Défossiliser la sidérurgie

En sidérurgie, l'emploi de charbon et de coke dans les hauts fourneaux pour à la fois réduire le minerai (oxydes de fer) et chauffer le réacteur conduit à des émissions de CO₂ considérables (1,9 t CO₂/t d'acier et 7% des émissions anthropiques). Remplacer le carbone par de l'hydrogène comme agent réducteur supprimerait les émissions liées à la réduction (H₂O formé au lieu de CO₂). Une filière acier fondée sur l'hydrogène pour la réduction et sur le four électrique pour la fusion est envisageable (Figure 2) et conduirait à une réduction de 80% des émissions de CO₂ spécifiques (RANZANI 2013) selon les données du projet ULCOS (2004-2010). Plusieurs programmes de R&D, et démonstrateurs, sont actuellement

consacrés à ce sujet en Europe (Suède : HYBRIT, Allemagne : SALCOS, projet européen H2FUTURE). Les technologies sont matures et le verrou est aujourd'hui surtout économique.

HYDROGEN-BASED ROUTE TO STEEL

Figure 2 : Filière sidérurgique basée sur l'hydrogène et l'électricité bas carbone.

4.2 CCUS : Capture, Utilisation et Stockage du CO₂

Le CCUS renferme un certain nombre de technologies qui s'appliquent tant à la décarbonation de la production d'électricité qu'à celle de la production industrielle. Il s'agit de capter le CO₂ émis par les centrales thermiques à flamme et sur les émissions des grandes unités industrielles du secteur de la sidérurgie, du ciment ou du raffinage.

Les technologies de captage ont fait appel jusqu'à présent à des procédés d'absorption chimique ou physique par solvants ou à des procédés d'oxycombustion⁴, l'oxygène résultant d'une distillation cryogénique de l'air au bilan énergétique peu favorable. Néanmoins, des voies en rupture émergent : il s'agit des réacteurs à centrifugation, plus compacts que les tours d'absorption ou de progrès sur l'oxycombustion, l'oxygène étant produit par boucle chimique⁵ (CLC) au moyen de deux réacteurs, l'un alimenté par de l'air, l'autre par un hydrocarbure. Des particules métalliques transitent alternativement de l'un à l'autre, s'oxydant dans le premier et transférant l'oxygène à l'hydrocarbure dans le second. Nombre de verrous restent à lever : stabilité mécanique des réacteurs tournants, réactivité et durée de vie des particules métalliques pour le CLC.

Le CO₂ capté peut être soit transporté puis stocké dans le sous-sol [CCS], soit transformé et séquestré dans des produits manufacturés [CCU]. Le CCU semble aujourd'hui stratégique au niveau de nombreux pays développés (SAPEA 2018). L'impact climatique d'une telle séquestration est lié au temps de résidence du CO₂ dans le produit dans lequel il est transformé, qu'il s'agisse de matériaux solides comme le ciment ou de carburants alternatifs (réaction entre le CO₂ et de l'hydrogène). Cette dernière option est développée dans des démonstrateurs (méthanation dans JUPITER1000 à Fos sur mer⁶ ou production de méthanol par Carbon Recycling International en Islande) mais ne permet qu'un gain relatif, le CO₂ étant réémis lors d'une oxydation. Pour optimiser l'impact climatique il est nécessaire d'associer un hydrogène vert électrolytique avec un CO₂ « naturel ». Le mode le plus économique consiste à utiliser la biomasse, concentrateur naturel du carbone de l'air, mais avec l'efficacité limitée de la photosynthèse naturelle pour convertir l'énergie solaire. Des technologies de capture directe du CO₂ atmosphérique se sont également développées dans le même temps, d'un point de vue scientifique (LACKNER 2013) et technologique (KEITH 2018). Des entreprises comme Carbon Engineering ou Climeworks proposent des procédés de captage direct de CO₂ dans l'air, qui reposent en général sur deux boucles chimiques.

4.3 Chimie, carburants électriques et solaires

Après captage du CO₂, l'enjeu est de convertir efficacement en liaisons chimiques les flux d'énergie propres (électricité non-carbonée ou flux photonique solaire). L'exploitation durable de la biomasse pourrait réaliser une partie du travail mais avec la limitation du rendement de moins de 1% de conversion du flux solaire en molécules organiques utiles. Le niveau de déploiement des solutions à base de biomasse sera fixé par la concurrence avec l'agriculture pour l'alimentation et avec la protection de territoires pour préserver la biodiversité. À l'échelle d'un continent densément peuplé, comme l'Europe ou la Chine, des technologies plus efficaces énergétiquement sont indispensables. Si l'on souhaite atteindre des rendements surfaciques au moins 10 fois plus grands que la biomasse traditionnelle⁷, trois types de solutions sont envisageables :

- Afin de contourner les limitations de la photosynthèse naturelle des plantes, des microorganismes, dont le métabolisme peut être modifié par le génie génétique ou la biologie synthétique, sont utilisés pour produire biocarburants de 3^e génération et produits chimiques, également en mettant à profit l'extraordinaire diversité du vivant (SORIGUE 2017).

⁴ Oxycombustion : combustion à l'oxygène

⁵ Ce procédé est appelé Chemical Looping Combustion (CLC)

⁶ Projet de démonstrateur pionnier en France. Lancé en 2016 sur le port de Marseille (Fos-sur-Mer), il doit produire de l'hydrogène grâce aux électrolyseurs de la société McPhy, et valoriser par méthanation le CO₂ émis par les cheminées d'un industriel.

⁷ Ces solutions laisseraient donc toute la place nécessaire à l'agriculture vivrière et aux zones sanctuarisées pour la biodiversité.

- Pour tirer parti de la disponibilité d'une production électrique renouvelable à prix bas voire négatif, on peut aussi exploiter l'électrocatalyse, pour produire l'hydrogène comme intermédiaire réactionnel, co-électrolyser CO_2 et H_2O , ou réduire CO_2 en CO, méthanol, etc. La production de gaz de synthèse (CHEN 2019), constitué de H_2 et CO, a l'avantage de permettre l'entrée sur un spectre de procédés très bien connus de l'industrie pour produire des hydrocarbures, des carburants pour le transport routier ou aérien par la technologie Fischer-Tropsch.
- Enfin, on peut combiner la conversion photon-électron et l'électrosynthèse : ces systèmes photo-électro catalytiques [PEC] détiennent aujourd'hui le record de conversion de l'énergie solaire en hydrogène : 19% (CHENG 2018), qui représente 85% de la limite théorique de ce genre de dispositif basé sur des empilements multijonction de semi-conducteurs. Cependant, la durabilité du dispositif n'est pas avérée du fait de l'utilisation d'éléments très rares comme catalyseurs, le Ruthénium et le Rhénium. La photo-électro-catalyse directe de CO_2 n'obtient pas un tel score mais fait l'objet de développements très importants aujourd'hui.

5 Perspectives

Face à l'ampleur du défi tracé par la COP21, de nombreuses pistes existent donc. Au-delà de la mise au point des procédés, il faut travailler sur l'ensemble du système énergétique et sur les déterminants assurant sa soutenabilité : retour sur investissement énergétique [EROI] (HALL 2017), utilisation sobre des matières premières et emprise minimale au sol. Nous avons déjà évoqué le dernier paramètre ; le second fait depuis peu l'objet d'attentions marquées, nous n'y reviendrons pas ici. Quant au premier, pour une usine d'hydrogène PEC (SATHRE 2014, GREENBLATT 2019), les premières estimations théoriques de l'EROI sont de l'ordre de 2, ce qui reste très insuffisant pour fournir l'énergie d'une société complexe (HALL 2017) ; le cas économique d'une usine PEC n'est pas non plus favorable aujourd'hui, en l'absence d'une taxe carbone élevée et avec un coût de l'hydrogène produit 5 à 10 fois plus élevé que celui du procédé de reformage du méthane à la vapeur (SHANER 2016). Malgré tout la littérature reste optimiste (GREENBLATT 2019) et des gains dans les décennies futures, similaires à ceux obtenus sur les panneaux photovoltaïques sont attendus, avec un EROI multiplié par un facteur 3 environ en 25 ans (FRAUNHOFER 2019) alors que le prix était divisé par une décade au moins.

Références bibliographiques

- ASADI 2018 : M. Asadi et al., *Nature*, 555 (2018) 502-506
- CHEN 2019 : P. Chen et al, Syngas Production from Electrocatalytic CO_2 Reduction with High Energetic Efficiency and Current Density, *J. Mater. Chem. A*, 2019
- CHENG 2018 : Wen-Hui Cheng et al, "Monolithic Photoelectrochemical Device for Direct Water Splitting with 19% Efficiency" *ACS Energy Letters* 2018, **3** (8), 1795-1800
- FRAUNHOFER 2019 : Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, ISE, Photovoltaic report, 2019, www.ise.fraunhofer.de
- GREENBLATT 2019 : J. R. Greenblatt, Photo-electrochemical Hydrogen Plants at Scale: A Life-cycle Net Energy Assessment , in *Integrated Solar Fuel Generators*, I. D. Sharp, H. A. Atwater and H.-J. Lewerenz ed., The Royal Society of Chemistry 2019
- HALL 2017 : C.A.S. Hall - *Energy Return on Investment*, 2017 - Springer
- IEA 2017 : International Energy Agency, Energy Technology Perspectives 2017, Catalysing Energy Technology Transformations, OECD/IEA, 2017, voir aussi <https://www.iea.org/etp2017/summary/>

- IPCC 2018 : Global Warming of 1.5 °C – an IPCC special report, 6 October 2018
- KEITH 2018 : D. Keith et al., A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere, *Joule* **2**, 1573-1594 (2018)
- KUNDU 2015 : D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L. F. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015) 3431 – 3448
- LACKNER 2013 : Lackner, K. S. (2013). The thermodynamics of direct air capture of carbon dioxide. *Energy*, **50**, 38-46.
- NYKVIST 2015 : B. Nykvist and M. Nilsson, *Nature Climate Change*, **5** (2015) 329-332
- RANZANI 2013 : Ranzani et al., *J. Cleaner Prod.*, 2013
- SAPEA 2018 : Science Advice for Policy by European Academies. (2018). *Novel carbon capture and utilization technologies: research and climate aspects*, Berlin: <https://www.sapea.info/wp-content/uploads/CCU-report-web-version.pdf>
- SATHRE 2014 : R. Sathre et al, Life-cycle net energy assessment of large-scale hydrogen production via photoelectrochemical water splitting, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3264
- SHANER 2016 : M. R. Shaner et al, A comparative technoeconomic analysis of renewable hydrogen production using solar energy, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 2354
- SORIGUE 2017 : Sorigué, D., et al, (2017) A microalgal photoenzyme converts fatty acids to hydrocarbons, *Science* **357**, 903-907