

- 1 → L'atome
- 2 → La radioactivité
- 3 → L'homme et les rayonnements
- 4 → L'énergie
- 5 → L'énergie nucléaire : fusion et fission
- 6 → Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire
- 7 → Le cycle du combustible nucléaire
- 8 → La microélectronique
- 9 → Le laser
- 10 → L'imagerie médicale
- 11 → L'astrophysique nucléaire
- 12 → L'hydrogène
- 13 → Le soleil
- 14 → Les déchets radioactifs
- 15 → Le climat
- 16 → La simulation numérique
- 17 → Les séismes
- 18 → Le nanomonde
- 19 → Energies du XXI<sup>e</sup> siècle
- 20 → La chimie pour l'énergie

# 20 → La chimie pour l'énergie



CHIMIE POUR L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE

CHIMIE POUR LES ÉNERGIES RENOUVELABLES

CHIMIE ANALYTIQUE

CHIMIE POUR L'ENVIRONNEMENT



# La chimie pour l'énergie

## CHIMIE POUR L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE

Cycle du combustible	4
Corrosion	11
Radiolyse	12

## CHIMIE POUR LES ÉNERGIES RENOUVELABLES

Solaire photovoltaïque	14
De la biomasse aux biocarburants	16
Batteries lithium-ion	17
Technologies hydrogène	19
Piles à combustible	22

## CHIMIE ANALYTIQUE

Différentes techniques d'analyse	25
	28

## CHIMIE POUR L'ENVIRONNEMENT

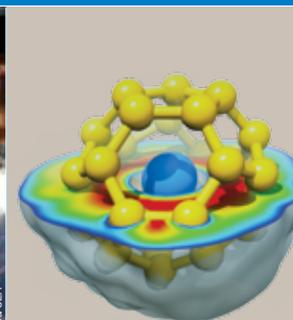
Toxicologie nucléaire	31
Valorisation des composants	32
Chimie verte	34



© C. Dupont/CEA



© P. Strupat/CEA



© C. Dupont/CEA



© P. Avavian/CEA

**A gauche :**  
Essais de corrosion en  
acide concentré.

**Au milieu :**  
Modélisation  
théorique de  
composés chimiques  
(études uranium et  
lanthanides).

**A droite :**  
Laboratoire de  
synthèse de matériaux  
pour batteries.

# Introduction

**D**iscipline scientifique omniprésente, aussi bien dans les activités domestiques qu'industrielles, la chimie est incontournable dans le développement de la plupart des solutions technologiques de demain, notamment dans le domaine énergétique. Grâce à elle, la R&D porte sur la maîtrise des nouvelles sources d'énergie, le stockage, la résistance des matériaux...

Néanmoins, si les procédés actuels connaissent des performances remarquables, les bases scientifiques qui les sous-tendent soulèvent encore de nombreuses questions. De la recherche fondamentale au génie des procédés, le CEA décline donc la chimie sous toutes ses formes et sous tous ses aspects : modélisation, physico-chimie, chimie analytique, chimie des matériaux et nanomatériaux, chimie sous rayonnement ionisant, corrosion, radiolyse...

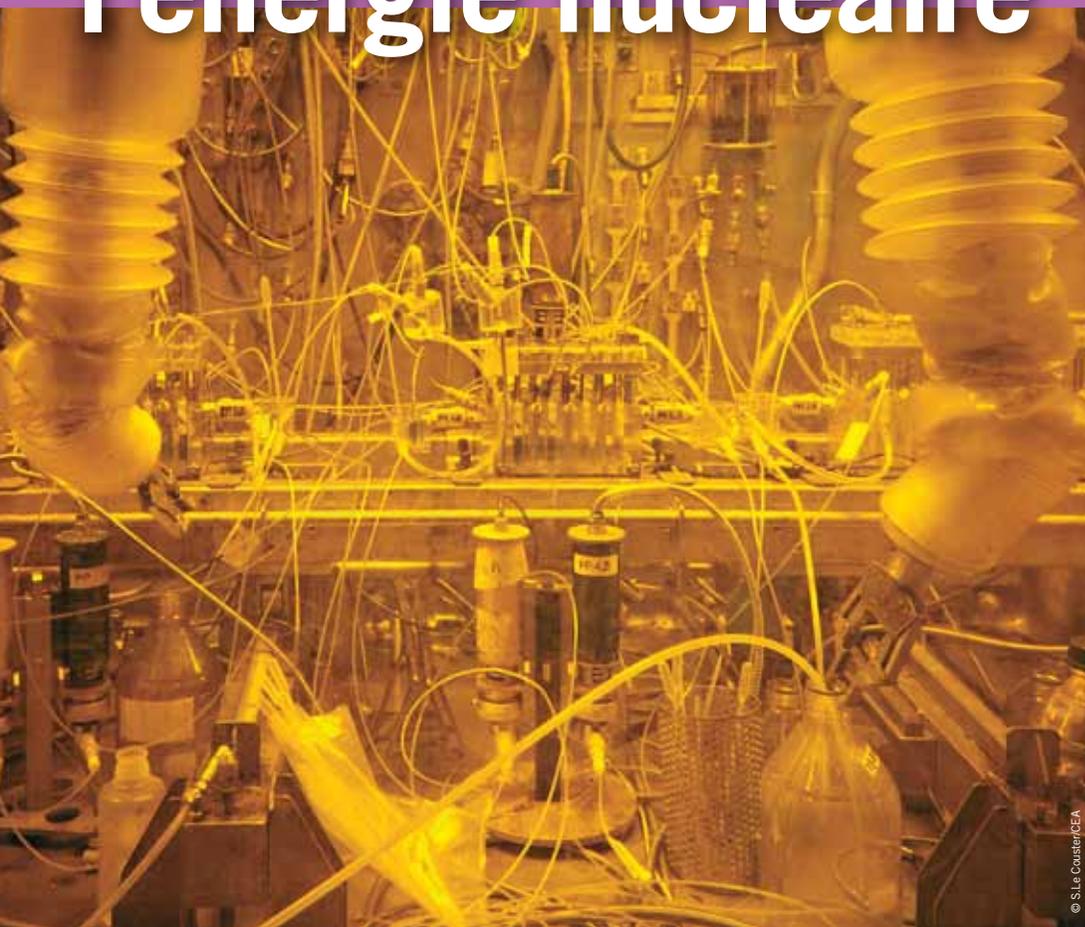
Les sciences analytiques sollicitent une chimie très créative car poussée dans ses limites les plus extrêmes. Les défis sont multiples et les relever suppose de faire appel à des compétences pluridisciplinaires et à de grands instruments et installations dédiés.

Du fait de la rareté des données expérimentales, certains secteurs de la chimie ont recours à différentes techniques de modélisation, couvrant toutes les échelles : du niveau atomique à la simulation des opérations industrielles.

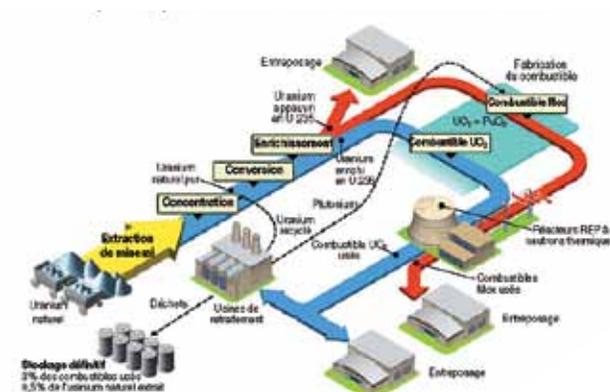
Conception et réalisation : MAYA press - Impression : Pure Impression - Photo de couverture : Lors de l'introduction du sel dans la solution, une réaction se produit tout autour du sel métallique formant un silicate du métal introduit (Ni, Cu, Mn, Co, Fe...). Cette réaction se prolonge de façon tout à fait étonnante, notamment à cause de la structure poreuse formée, représentant ainsi un « un jardin chimique »  
© P. Avavian/CEA - Couverture, à gauche : © P. Avavian/CEA - Au milieu : © S. Le Couster/CEA - À droite : © P. Dumas/CEA  
Relecture : François Saint-Jalm, professeur de physique-chimie - Illustrations : YUVANOE - 05/2012

LA CHIMIE EST PRÉSENTE DEPUIS L'EXTRACTION DE L'URANIUM JUSQU'À LA GESTION DES DÉCHETS.

# Chimie pour l'énergie nucléaire



Intérieur d'une chaîne blindée d'Atalante.



S'il est une énergie où la chimie a toute sa place, c'est bien l'énergie nucléaire. Elle intervient tout au long du **cycle du combustible nucléaire**. Il

faut tendre vers une meilleure utilisation des ressources naturelles en uranium, et

Ensemble des opérations destinées à fournir du combustible aux réacteurs nucléaires et gérer le combustible irradié.

minimiser l'impact des diverses opérations, les sous-produits et déchets. Pour cela, il faut rechercher des procédés d'extraction, de concentration, de purification, d'élaboration et de transformation toujours plus performants et toujours plus « propres », mettre au point des opérations de recyclage systématiques et récurrentes pour l'uranium et le plutonium, produire des déchets ultimes encore moins dangereux, conditionnés dans des matériaux très peu altérables...

Au delà de ces études liées au combustible, la chimie est présente dans de nombreux aspects de l'industrie nucléaire. Ce sont principalement les phénomènes de corrosion des matériaux et de radiolyse (cf. page 11) qui sont à étudier, au cœur même des réacteurs.

## CYCLE DU COMBUSTIBLE

Dans le cœur des réacteurs nucléaires, le combustible est le siège de la fission des atomes lourds d'uranium ou de plutonium. Ces réactions

produisent l'énergie thermique qui va permettre, *in fine*, la production d'énergie électrique. On appelle élément combustible l'ensemble constitué de la matière fissile (sous forme d'empilement de pastilles cylindriques) et de la gaine qui forme la première barrière de confinement. Les procédés chimiques sont utilisés tout au long du cycle du combustible, depuis l'extraction du minerai jusqu'à la gestion des déchets. Ils concernent :

### • l'extraction et la purification de l'uranium

À partir des minerais uranifères de faible teneur en élément uranium, il faut fabriquer un concentré d'uranium quasi pur.

Après extraction de la mine, l'uranium doit être séparé de sa gangue rocheuse et débarrassé d'un maximum d'impuretés. Le minerai est concassé et broyé par des procédés mécaniques, puis traité et purifié par des solutions chimiques, et enfin précipité et séché. Après séchage, on obtient ainsi un concentré solide d'uranium (essentiellement sous forme de  $U_3O_8$ ) appelé « **Yellow cake** » contenant environ 75 % d'uranium, soit 750 kg par tonne.

Gâteau jaune, du fait de sa couleur et sa texture pâteuse en fin de procédé.



© P. Dumais/CEA

### • la conversion de l'uranium

Pour enrichir l'uranium en isotope 235 fissile, il faut d'abord le transformer en un composant gazeux, l'hexafluorure d'uranium. C'est la « conversion ». Cette transformation chimique s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, l'uranium est transformé en tétrafluorure d'uranium ( $UF_4$ ) par une réaction d'hydrofluoruration. L' $UF_4$  est une substance de couleur verte à l'aspect granuleux. Celui-ci est, dans un second temps, converti en hexafluorure d'uranium ( $UF_6$ ) par fluoruration, à l'aide du fluor obtenu par électrolyse d'acide fluorhydrique. À 65 °C, l' $UF_6$  prend une forme gazeuse. Il est alors possible de l'enrichir.

### • la fabrication du combustible

Dans les REP le cœur est constitué d'assemblages de crayons de combustible, chacun formé d'un empilement de pastilles d'oxyde d'uranium ( $UO_2$ ) ou de

Réacteur à eau pressurisée.

MOX (oxyde mixte uranium-plutonium). Pour fabriquer les pastilles d' $UO_2$ , l'hexafluorure d'uranium enrichi est converti en poudre d'oxyde d'uranium. Cette poudre noire est ensuite comprimée à l'aide d'une presse en petits cylindres de 13 mm de hauteur et d'un diamètre de 8,5 mm. Les « pastilles » ainsi obtenues sont ensuite densifiées et consolidées dans un four à haute température : c'est le « frittage » qui transforme la poudre comprimée en céramique.

La fabrication du combustible MOX s'apparente à celle des combustibles à base d'oxyde d'uranium. Le MOX est un mélange de poudres d'oxyde de plutonium, d'oxyde d'uranium appauvri et de « chamotte » obtenue à partir de pastilles de rebut. La teneur en plutonium de l'assemblage combustible peut varier de 3 à 12 %.

Afin de perfectionner les qualités du combustible, les recherches portent sur la préparation



© A. Gahrin/CEA

### À GAUCHE

Chaîne de boîtes-à-gants du LEFCA dédiée à la recherche et développement de procédés de fabrication des combustibles au plutonium.

### À DROITE

Chaîne blindée d'Atalante de R&D sur les différentes étapes du retraitement des combustibles irradiés : cisailage, dissolution, extraction et séparation poussée.

des oxydes et la fabrication de la céramique des pastilles.

De nouveaux concepts de combustible sont également étudiés, ils utiliseront d'autres composés ou se présenteront sous d'autres formes. Des combustibles métalliques sont envisagés pour les futurs réacteurs à neutrons rapides. La recherche se concentre sur la métallurgie des poudres et les mélanges d'actinides (avec l'oxygène et le carbone).

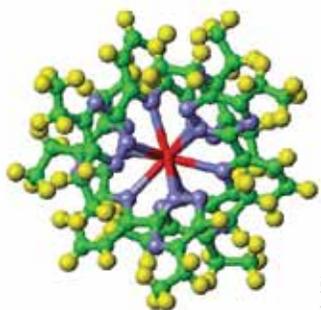
### • le traitement du combustible utilisé

Après son séjour en réacteur, le combustible contient encore une quantité importante de matières valorisables. Les réactions de fission, qui ont produit de l'énergie, ont aussi créé d'autres éléments, produits de fission et actinides, qui rendent le combustible utilisé extrêmement radioactif. Une bonne connaissance de la chimie des actinides est donc nécessaire pour séparer et récupérer les matières à recycler que sont

l'uranium et le plutonium, puis conditionner les déchets sous une forme inerte et sûre, afin de contenir leur radiotoxicité au-delà de quelques siècles.

## PRODUITS DE FISSION ET ACTINIDES

Lors de l'irradiation en réacteur, les atomes d'uranium (notamment l'isotope 238) peuvent, sous l'effet des neutrons, soit se casser (se fissionner) en deux parties, soit capturer un neutron. La fission génère les produits de fission (éléments moins lourds que l'uranium), la capture forme des transuraniens, plus lourds que l'uranium, mais de la même famille chimique, les actinides. Parmi ces actinides, le neptunium Np, l'américium Am et le curium Cm sont qualifiés de « mineurs » car présents en bien moins grandes proportions que les actinides majeurs : uranium U et plutonium Pu. Les actinides mineurs et les produits de fission constituent les déchets radioactifs à haute activité et à vie longue (HAVL).



© CEA

Complexe formé entre l'ion d'un radioélément (en rouge) et la molécule extractante qui l'a sélectivement piégé.

Les recherches de procédés et technologies séparatives des actinides a constitué un champ d'investigations important depuis une cinquantaine d'années. Le procédé "PUREX", qui tire parti des propriétés de sélectivité et de stabilité de la molécule de Tri-n-butylphosphate (TBP) pour la récupération et le recyclage des actinides majeurs, est utilisé sur le site Areva de La Hague et à Rokkasho-Mura au Japon.

Il repose sur l'extraction par solvant : le combustible usé est dissous dans une solution aqueuse d'acide nitrique concentré. Cette solution est mise au contact d'un solvant organique, non miscible, contenant la molécule extractante, le TBP. Celle-ci complexe les atomes d'uranium et de plutonium pour les entraîner avec elles dans la solution organique et les séparer ainsi des autres éléments qui restent dans la phase aqueuse. Ce procédé permet de récupérer l'uranium et le plutonium à plus de 99,7 %.

## DES INSTALLATIONS DÉDIÉES

### Atalante, une installation de recherche en radiochimie

Cette installation nucléaire sans équivalent dans le monde est dédiée à la R&D sur le traitement des combustibles usés et le conditionnement des déchets de haute activité à vie longue, depuis la dissolution jusqu'à la vitrification. Les chimistes y testent de nouvelles molécules et de nouveaux procédés pour améliorer le recyclage et isoler les éléments les plus radiotoxiques.

### ICSM, l'Institut de chimie séparative de Marcoule

L'ICSM est une unité mixte de recherche créée en janvier 2007 entre le CEA, le CNRS, l'Université de Montpellier 2 et l'École nationale supérieure de chimie de Montpellier. Il a pour objectif l'étude des interfaces en conditions extrêmes pour comprendre les mécanismes qui gouvernent les phénomènes de séparation dans les fluides complexes et les matériaux du nucléaire. Sa mission prioritaire est de faire émerger des procédés et matériaux innovants pour le cycle des combustibles des réacteurs nucléaires du futur.

L'aspect très innovant de ces recherches, où les phénomènes chimiques sont étudiés à l'échelle du nanomètre, fait que les avancées attendues pourront être mises à profit dans plusieurs domaines non nucléaires : nouvelles technologies pour l'énergie, technologies pour l'information et la communication, biotechnologies...



© P. Stroppa/CEA

Ces installations sont situées sur le centre CEA de Marcoule, dans le sud de la France.



© P. Stroppa/CEA

## LES DIFFÉRENTS TYPES DE DÉCHETS

**Haute activité – vie longue HAVL** : principalement les produits de fission et actinides mineurs issus du combustible usé.

**Moyenne activité – vie longue MAVL** : principalement des déchets métalliques issus de la structure du combustible usé et certains déchets technologiques.

**Faible et moyenne activité – vie courte FA et MA** : résidus et objets usagés résultant du fonctionnement de centrales, usines de retraitement ou centres de recherches nucléaires, mais aussi de la médecine et de l'industrie.

**Très faible activité – vie courte TFA** : matériaux issus de sites nucléaires en cours de démantèlement.

### • le conditionnement des déchets

Les déchets de l'énergie nucléaire sont caractérisés par des quantités très faibles en comparaison de ceux produits par les autres moyens de production d'énergie. Mais leur toxicité potentielle nécessite de protéger l'homme et l'environnement du risque associé.

Les déchets nucléaires doivent être isolés au moyen de plusieurs barrières, la première étant la matrice de confinement. Le rôle des barrières de confinement est de retarder au maximum l'arrivée de l'eau au contact des déchets et ainsi retarder la migration des radionucléides dans l'environnement. Ces matrices sont spécifiques pour le nucléaire, car elles doivent durer très longtemps (des millénaires). Elles sont principalement en verre et en ciment.

Les déchets d'exploitation (type FA et/ou MA) sont introduits dans un conteneur en métal ou en béton, dans lequel du **béton** est coulé pour les bloquer. Les chimistes mettent au point des formulations de béton spécifiques

Mélange de sable et du produit de la réaction entre du ciment et de l'eau.

Les systèmes nucléaires futurs, dits de Génération IV, devront être capables de recycler une partie de leurs déchets, en particulier les actinides mineurs créés durant l'exploitation. Les recherches actuelles visent à développer de nouveaux procédés de séparation qui devront répondre à de nombreuses questions. Quels actinides mineurs recycler ? Tous, ou le seul américium, premier contributeur à la toxicité à long terme des déchets ? Quels procédés de séparation ?

En effet, jusqu'à aujourd'hui, les procédés hydrométallurgiques comme le procédé "PUREX" ont été privilégiés. D'autres, comme les procédés pyrochimiques sont étudiés ; ils consistent à dissoudre les combustibles usés dans des bains de sels fondus à haute température (500-800 °C) puis à récupérer les éléments à recycler par électrolyse ou extraction par alliages métalliques. Ils présentent de nombreux avantages ; toutefois des incertitudes demeurent sur les performances de récupération des actinides, le tenue des matériaux et les déchets secondaires.



Creuset froid avancé.

© P. Stroppa/CEA

afin de garantir le confinement des déchets et sa tenue dans le temps.

Les déchets de haute activité sont intégrés dans une matrice vitreuse, c'est-à-dire qu'ils sont mélangés à de la fritte de verre et fondus à très haute température (1 150 °C) dans un pot de fusion appelé « creuset chaud ». Ce mélange est ensuite coulé dans un conteneur en acier inoxydable de 175 litres. Le verre a été retenu pour ses propriétés de robustesse vis-à-vis des agressions chimiques et de sa faculté à incorporer dans sa structure une large variété d'éléments chimiques. La recherche d'une composition de verre est un compromis entre ses propriétés et la faisabilité technologique de son élaboration à l'échelle industrielle.

Ce procédé de « creuset chaud » est celui qui est utilisé dans l'usine de traitement des combustibles usés de La Hague. Un nouveau procédé de vitrification en « creuset froid » (technologie utilisant le chauffage par induction directe) a récemment été mis au point. Il présente notamment l'avantage de pouvoir conditionner dans du verre une gamme plus étendue de déchets, en particulier ceux issus du traitement des combustibles usés graphite-gaz.

Une fois le déchet conditionné dans une matrice et un conteneur, il faut connaître son évolution au cours du temps. Les matrices de confinement doivent résister aux agressions externes comme l'altération par l'eau souterraine. Elles subissent donc des tests de **lixiviation** : des échantillons de verres sont mis au contact d'une eau constamment renouvelée pendant des mois. Les chercheurs les examinent ensuite par microscopie électronique afin d'étudier la façon dont ils se sont altérés : avec les verres nucléaires, l'altération mesurée ne s'étend que sur un dix millième de millimètre et la majorité des éléments radioactifs reste dans le verre. Toutefois, pour les déchets à vie longue destinés au stockage géologique, une extrapolation dans le temps des résultats acquis en laboratoire ne suffit pas. Les études doivent prendre en compte la notion de très longue durée, jusqu'à plusieurs dizaines de milliers d'années. Pour cela, les chercheurs étudient des analogues naturels ou archéologiques afin de comprendre comment ils ont évolué. En prenant en compte les résultats de toutes ces études, l'évolution des colis de déchets peut alors être décrite mathématiquement sous forme de modèles (depuis la dégradation des matrices jusqu'à la migration des radionucléides dans l'environnement immédiat du stockage).

Extraction de produits solubles par l'eau.

“Les phénomènes de corrosion qui affectent les structures doivent être compris et maîtrisés.”

## CORROSION

**La corrosion est une réaction (chimique ou physico-chimique) irréversible entre un matériau et son environnement qui conduit à la dégradation du matériau.** Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux à l'air ou dans l'eau, telles la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). Cependant, la corrosion touche aussi les céramiques ou les polymères. L'étude fondamentale des phénomènes de corrosion relève essentiellement de l'électrochimie. Leur étude appliquée est du ressort de la physico-chimie. Elles nécessitent toutes deux une connaissance de base précise du matériau et du milieu dans lequel il se trouve. La corrosion sous radiolyse (cf. page 12) et celle sous irradiation sont spécifiques au nucléaire. Pour pouvoir augmenter la durée de vie des réacteurs nucléaires actuels de seconde génération, il faut démontrer la longévité de leurs composants principaux. Par exemple celle des gaines de combustible soumises à une corrosion généralisée. Il faut évaluer le comportement des alliages de zirconium utilisés et en développer de nouveaux, plus résistants. Les phénomènes de corrosion qui affectent les éléments structuraux, comme la cuve, en acier inoxydable ou alliages de nickel, doivent être compris et maîtrisés.

Lorsqu'un milieu agressif est combiné avec des effets mécaniques, on parle de corrosion sous contrainte. Elle touche les tubes des générateurs de vapeur et plusieurs autres composants en contact avec les fluides de refroidissement et génère des fissures. Des modèles ont été développés pour comprendre pourquoi, comment, dans quelles conditions elles se créent et se propagent et ainsi anticiper le remplacement des composants.

Pour les réacteurs du futur, métaux liquides, sels fondus, hélium à très haute température ou sodium sont envisagés comme **caloporteur**. Celui-ci est choisi en fonction de ses propriétés physico-chimiques comme sa viscosité, sa capacité thermique, sa conductivité thermique, ses propriétés

Fluide chargé de transporter l'énergie thermique vers le système de refroidissement.

### A GAUCHE

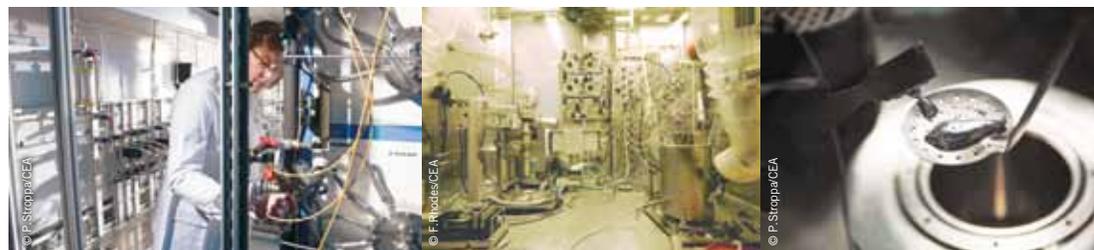
Fours de traitement haute température utilisés pour les essais de corrosion en gaz.

### AU CENTRE

Essai de corrosion sous contrainte par l'iode dans une enceinte blindée.

### A DROITE

Prélèvement de sodium liquide lors d'essais de corrosion en boîte-à-gants.



© P. Stroppa/CEA

© F. Rodière/CEA

© P. Stroppa/CEA

anticorrosives et son comportement face aux rayonnements neutroniques. Des études sont d'ores et déjà menées sur le comportement et la tenue à la corrosion des matériaux de structure au contact de ces différents fluides.

Actuellement, les opérations de traitement des combustibles usés utilisent des solutions concentrées d'acide nitrique. Des matériaux spéciaux ont du être développés pour résister à la corrosion, et peuvent encore être améliorés pour le remplacement des composants défaillants des usines de retraitement du futur.

### RADIOLYSE

**La radiolyse est la décomposition de la matière par des rayonnements ionisants.**

Ce phénomène est la conséquence de l'interaction du rayonnement nucléaire avec l'eau de refroidissement des réacteurs, les molécules extractantes de la séparation ou les matériaux de confinement des déchets. Les effets secondaires sont, respectivement, la corrosion, la perte d'efficacité des propriétés d'extraction, l'altération des matériaux ou la production de gaz explosifs comme le dihydrogène ( $H_2$ ).

Dans une centrale nucléaire, l'eau du circuit primaire est portée à plusieurs centaines de degrés ( $300\text{ °C}$ ) tout en étant exposée à un rayonnement très énergétique (neutrons et rayons  $\gamma$ ) résultant de la réaction de fission de l'uranium. La radiolyse de l'eau entraîne un dégagement de  $H_2$  et la formation de  $H_2O_2$  qui cause des problèmes de corrosion. Celle-ci est évitée par l'emploi de métaux adaptés et par l'ajout de dihydrogène à l'eau préalablement désoxygénée du circuit primaire. Mais il n'est pas facile d'optimiser la quantité de dihydrogène injecté car la chimie de l'eau des REP est complexe, fonction des effets de température, de la mixité des rayonnements, du pH...

Le projet de réacteur de fusion thermonucléaire contrôlée (ITER) est également confronté à la radiolyse. La paroi ceinturant le plasma confiné sera exposée à des températures extrêmes et à un rayonnement au moins dix fois plus fort que dans les réacteurs de centrales nucléaires actuelles. L'hypothèse de refroidir cette paroi avec de l'eau enrichie en dihydrogène est envisagée. Les chercheurs s'attachent donc à comprendre et maîtriser ce phénomène.

Mise en place d'un échantillon sur l'accélérateur linéaire d'électrons nanoseconde pour l'étude de la radiolyse.



© C. Dupont/CEA

**L'APPORT DE LA CHIMIE EST INCONTESTABLE, TANT AU NIVEAU DE LA PRODUCTION QUE DES APPLICATIONS, SURTOUT DANS UN CONTEXTE DE NON-ÉMISSION DE GAZ À EFFET DE SERRE.**

# Chimie pour les énergies renouvelables

© P. Avellan/CEA

Dérrouleur du collecteur cuivre sur la ligne d'assemblage de batteries Lithium-ion.



Vérification de modules photovoltaïques après encapsulation.

Pour que les nouvelles technologies de l'énergie trouvent leur place dans le mix énergétique à côté des énergies fossiles et nucléaire, elles doivent relever plusieurs défis : compétitivité, facilité d'approvisionnement et d'utilisation, sûreté, rentabilité.

## LE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE

Une cellule photovoltaïque classique est constituée de silicium (abondant à la surface terrestre) dopé « p » (avec des atomes de bore) et « n » (avec des atomes de phosphore). Ce mode de production d'électricité est très minoritaire en France (1 %) et concurrencé par l'utilisation du silicium en microélectronique.

Le cristal de silicium (atome tétravalent) contient, à température ordinaire, des charges mobiles négatives « n » (les électrons) et des charges mobiles positives « p » (les trous) en nombre égal et peu important (c'est un semi-conducteur). En le dopant avec des atomes comportant cinq électrons de valence (comme le phosphore) on augmente le nombre de charges mobiles négatives « n » et on crée des sites positifs fixes « p » (les atomes de phosphore). On dit que le dopage est de type « n ». Inversement, en introduisant des atomes possédant trois

électrons de valence (comme le bore) on crée des sites négatifs fixes « N » (les atomes de bore) et des trous mobiles majoritaires « P ». Le dopage est dit de type « p ». Si l'on juxtapose ces deux sortes de semi-conducteurs (jonction p-n), les charges mobiles majoritaires migrent de chaque côté de la jonction et se recombinent avec celles qu'elles rencontrent de l'autre côté. Une zone de transition est ainsi créée où il n'y a presque plus de charges mobiles mais où restent les charges fixes, « P » du côté « n » et « N » du côté « p ». Ces charges fixes créent alors un champ électrique qui stoppe la migration des charges mobiles. Si maintenant la jonction est éclairée, les photons incidents forment de nouvelles paires électron-trou qui, si elles apparaissent dans la zone de transition, sont accélérées par ce champ. Le côté « n » s'enrichit donc en électrons libres et le côté « p » en trous mobiles. La jonction p-n est alors devenue un dipôle polarisé qui se comporte comme un générateur avec le côté « p » comme borne plus et le côté « n » comme borne moins. On a ainsi converti l'énergie lumineuse en énergie électrique.

La recherche actuelle porte sur tous les éléments d'une installation photovoltaïque : cellules, regroupées en modules, eux-mêmes organisés en systèmes électriques.



A GAUCHE : Recherche en chimie des nanomatériaux pour les cellules solaires.

A DROITE : Préparation de cellules solaires photovoltaïques souples en boîte-à-gants, sous azote. Une fois encapsulées, elles ne sont plus sensibles ni à l'oxygène, ni à l'humidité.



Pour accroître l'efficacité de conversion, une innovation est en cours avec le passage à l'échelle nanométrique, par des nanoparticules ou des nanofils de silicium. Les recherches se tournent vers la chimie pour étudier ces fils de silicium nanostructurés ou les polymères **pi-conjugués** servant de semi-conducteurs organiques.

Les nanofils de silicium pour cellules solaires, issues du secteur « chimie de l'état solide », correspondent à une approche complémentaire aux **hétérojonctions** silicium. Ils

Interface entre un matériau de type donneur d'électrons et un matériau de type accepteur d'électrons de natures différentes (« gap » différents).

Taux de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Une molécule pi-conjuguée possède une structure chimique principalement à base de carbone. Les atomes sont liés entre eux de manière covalente en alternant les liaisons simples et les liaisons doubles.

renforcent les propriétés semi-conductrices connues de ce matériau et en font des candidats prometteurs pour de futurs dispositifs. L'intégration de nanofils de silicium dans les cellules solaires photovoltaïques permettrait d'augmenter leur **rendement** pour atteindre des niveaux supérieurs à 30 %, contre 20 % au mieux, actuellement.

Depuis plus de vingt ans, les chercheurs explorent la filière organique, celle utilisant des matériaux plastiques semi-conducteurs. Le polymère est étalé sur un substrat, donnant des cellules souples, ultraminces et légères,

mais dont la durée de vie n'excède pas trois ans. Leurs structures peuvent être modifiées grâce à la chimie, modulant ainsi leurs propriétés optiques et électroniques.

Plusieurs approches sont à l'étude :

- l'utilisation de composés organiques moléculaires, avec des techniques d'évaporation sous vide ;
- l'emploi de polymères ou d'**oligomères** solubles, sous forme d'encres ;
- le greffage de colorants organo-métalliques ou organiques sur des nanostructures inorganiques tels que les oxydes métalliques.

Polymères comportant un petit nombre de monomères (de deux à quelques dizaines).

Tous ont un point commun ; ils ont une structure électronique pi-conjuguée. Les polymères pi-conjugués sont utilisés en combinaison avec des dérivés fullerènes ou des nanocristaux inorganiques, possédant une **absorbance** limitée.

Faculté à absorber les photons.

## INES

Créé en 2006, l'Institut national de l'énergie solaire (INES) est le centre français de référence et l'un des premiers en Europe dans le domaine de l'énergie solaire. En regroupant à terme plus de 500 personnes sur environ 20 000 m<sup>2</sup> de locaux, il répond aux besoins d'innovation de la filière solaire émergente.

## PROJETS POUR BIOCARBURANTS



Projet du démonstrateur de Bure-Saudron.

**Genepi** est une plate-forme expérimentale visant à optimiser les différentes étapes de fabrication de biocarburant : torréfaction, broyage et gazéification. Se rapprochant des conditions industrielles, **Syndièse** est un projet de démonstrateur de production de biocarburants à partir des déchets forestiers collectés dans un rayon de 50 km autour de Bure-Saudron. Objectif : valider une chaîne de production de 10 tonnes/heure de biodiésel. **BioTfuel** est un projet né d'une collaboration avec des industriels (Axens, Ifpen, Sofiproteol, ThyssenKrupp Uhde et Total). Il vise le développement d'une chaîne de production de biodiésel et de biokérosène à l'horizon 2020 d'une capacité de 3 tonnes/heure.

## DE LA BIOMASSE AUX BIOCARBURANTS

La photosynthèse permet de convertir la fantastique quantité d'énergie solaire reçue par la Terre en énergie chimique. En France, on estime que la biomasse utilisable à des fins énergétiques pourrait fournir 20 % de la consommation actuelle d'énergie primaire.

Une première approche est la conversion des sucres et matières grasses en carburants (éthanol, diester, biodiesel, etc.) mais ceux-ci entrent en compétition avec les biomasses alimentaires.

Fabriquer du carburant à partir de déchets verts ou de résidus forestiers, riches en lignocellulose, est une alternative à ces « agrocaburants », notamment en France qui possède la 3<sup>e</sup> forêt d'Europe occidentale. Mais leur transformation représente un défi technique.

Plusieurs étapes sont nécessaires pour convertir la biomasse (paille, résidus forestiers...) en biocarburants de 2<sup>e</sup> génération. Après séchage et broyage, la biomasse est décomposée grâce

à un prétraitement thermique (par pyrolyse ou torréfaction, à environ 600 °C, en l'absence de dioxygène). Puis la gazéification du carbone est effectuée, en présence de vapeur d'eau ; le carbone est oxydé et converti en monoxyde de carbone puis en dioxyde de carbone. Ces produits sont portés à 1 200 - 1 400 °C, provoquant le « craquage » des molécules. Différentes technologies permettent d'éliminer certains résidus (soufre, azote, etc.) et de ne conserver qu'un mélange gazeux de dihydrogène (H<sub>2</sub>) et de monoxyde de carbone (CO). L'ajout d'hydrogène permet de multiplier par deux le rendement énergétique du procédé et de capter tout le monoxyde de carbone contenu dans la biomasse. A l'issue de ces étapes de synthèse et de raffinage, grâce par exemple au procédé Fischer-Tropsch, différents sous-produits sont disponibles : du diesel pour les véhicules, du jet fuel pour les avions et du naphtha pour la chimie verte (cosmétiques, plastiques...).

Cultures sous air enrichi en CO<sub>2</sub> de la plate-forme biotechnologique Héliobiotec d'étude des biocarburants dits de 3<sup>e</sup> génération.

## “Certaines micro-algues et cyanobactéries produisent des molécules à forte teneur énergétique.”

Le CEA investit également dans les procédés de troisième génération, comme la production de micro-organismes en bioréacteurs ou la chimie bio-inspirée. Dans le premier cas, l'enjeu est d'accroître le potentiel de production de lipides, de dihydrogène ou de précurseurs de molécules énergétiques par amélioration des voies métaboliques (cf. page 21). Dans le second cas, qui nous intéresse ici, il s'agit d'exploiter les connaissances accumulées sur les structures et mécanismes des enzymes (catalyseurs biologiques) qui assurent la photosynthèse et de la production de dihydrogène pour concevoir des molécules organiques plus petites et plus compatibles avec les matériaux envisagés pour les biopiles. Cette approche « bio-inspirée » a pour principal avantage de fonctionner en conditions douces de température et de pression, et d'utiliser des métaux usuels de la biocatalyse (zinc, cobalt ou fer) plutôt que des métaux précieux comme le platine.

## LES BATTERIES LITHIUM-ION

L'activité de R&D dédiée au stockage de l'énergie par voie électrochimique concerne surtout les marchés du solaire photovoltaïque, du transport (automobile, camion, véhicules légers...) et de l'électronique nomade, qui nécessitent des solutions performantes.

Pour le solaire, énergie intermittente, la solution est de coupler les panneaux solaires avec des batteries. Dans le cas du transport électrique, il faut embarquer une forte quantité d'énergie par kilogramme grâce aux batteries, pour assurer l'autonomie des véhicules. Enfin, les objets communicants autonomes nécessitent des micro et mini-sources d'énergie. Un point commun à tous ces domaines est la technologie Lithium qui peut s'adapter à chacune des applications. On distingue *lithium métal* où l'électrode négative est composée de lithium métallique et *lithium ion* où le lithium reste à l'état ionique.

La batterie lithium-ion occupe aujourd'hui une place prédominante sur le marché de l'électronique portable et est en voie de remplacer la batterie au plomb ou au nickel. De tous les systèmes de stockage, elle apporte les meilleures performances. Son principe met en jeu le phénomène d'insertion électrochimique réversible de l'ion lithium dans des matériaux à potentiels différents : à l'électrode positive, un oxyde mixte à base de 90 % de cobalt, à l'électrode négative, du carbone graphite.

D'autres électrodes sont également étudiées, notamment celles à base de phosphate de fer, de silicium nano-structuré en remplacement du graphite (pour les véhicules électriques), ou d'oxyde de titane (pour les véhicules hybrides).

D'autres recherches sont en cours sur le lithium sous différentes formes : le lithium-ion polymère

(encore très chère, cette version peut être très fine et prendre toutes les formes), le lithium-phosphate (qui possède une sécurité améliorée pour un coût plus faible car sans métaux rares type cobalt), le lithium-air (pour une puissance accrue).

Le CEA a mis en place la plate-forme technologique de prototypage de batteries pour les véhicules électriques. Elle permet la réalisation de

batteries en petites séries, depuis la synthèse des matériaux jusqu'au montage dans un véhicule de façon pré-industrielle. Cette plate-forme ouverte de près de 6 000 m<sup>2</sup>, unique en Europe, dotée de salles anhydres pour l'élaboration des éléments du cœur de batteries et de laboratoires de test permet de réaliser des batteries à façon pour des applications de niche ou des prototypes de démonstration, voire de pré-production.



© P. Avavian/CEA

#### Réalisation de batteries depuis la synthèse des matériaux jusqu'au montage.

La première étape est la préparation des encres graphites pour les électrodes négatives (1). En salle anhydre, les étapes de calendrage (2) et de remplissage des éléments individuels (3) se succèdent. Puis les modules sont assemblés en pack (4) avant d'être testés sur des véhicules (5).

## LES TECHNOLOGIES HYDROGÈNE

Le dihydrogène est le premier élément référencé dans le tableau périodique de Mendeleïev. Il est très abondant à la surface terrestre où on le trouve dans les molécules d'eau, d'hydrocarbures et dans la biomasse. Pour l'utiliser comme vecteur d'énergie, plusieurs procédés de fabrication existent :

- le vaporeformage,
- l'électrolyse de l'eau,
- la décomposition thermochimique de l'eau à haute température,
- la décomposition thermochimique de la biomasse,
- à partir de micro-algues.

### • Le vaporeformage

Le procédé le plus utilisé et le plus rentable, à grande échelle, est le reformage à la vapeur d'eau de molécules carbonées comme le méthane par exemple (CH<sub>4</sub>), riche en dihydrogène et stable.

Il consiste à casser les molécules des hydrocarbures en augmentant leur température et à les transformer en gaz de synthèse (mélange H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel. Cette transformation s'opère à haute température, entre 800 et 950 °C. Elle est surtout réalisée avec des hydrocarbures légers comme le gaz naturel, composé principalement de méthane, et en moindre proportion de CO<sub>2</sub> et de soufre. Avant utilisation, le gaz naturel doit être désulfuré. Le procédé de vaporeformage nécessite deux réactions, la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et du dihydrogène, la seconde est la réaction de *Water Gas Shift* entre l'eau et le CO et produit du CO<sub>2</sub> et du dihydrogène.

À l'issue de ce procédé, le dihydrogène est purifié des impuretés, par **adsorption** sur un tamis moléculaire.

Malgré l'utilisation d'énergie fossile et l'émission de gaz à effet de serre, 95 %

Rétention à la surface d'un solide des molécules d'un gaz ou d'une substance en solution ou en suspension.

de la production de dihydrogène s'effectue grâce au vaporeformage.

### • L'électrolyse de l'eau

Classiquement, elle se fait à basse température, inférieure à 100 °C.

Sous l'effet d'un courant électrique, l'électrolyse permet de décomposer chimiquement les molécules d'eau en dioxygène et dihydrogène. Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode, conducteurs d'électrons) reliées à un générateur de courant continu, et d'un électrolyte (milieu conducteur ionique). L'anode est le siège de l'oxydation du dioxygène de l'eau et la cathode celui de la réduction du dihydrogène de l'eau.

Lors du passage du courant, les électrodes attirent à elles les ions de charges opposées et mettent en œuvre des catalyseurs pour activer ces réactions.

Selon les procédés, l'électrolyte peut être :

- une solution aqueuse alcaline pour l'électrolyse à basse température ou une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium pour l'électrolyse industrielle,
- une membrane polymère échangeuse de protons, pour l'électrolyse dite acide,
- une membrane céramique conductrice d'ions oxygène, pour l'électrolyse à haute température.

Les matériaux polymère et céramique doivent avoir une bonne tenue à la chaleur, car la réaction d'électrolyse est **exothermique**. L'eau doit être la plus pure possible, car si elle contient des impuretés, celles-ci entraînent la formation de boue et des phénomènes de corrosion des électrodes. Cela nécessite donc de compléter le dispositif par une unité de purification de l'eau. Cette technologie reste réservée à une production de dihydrogène de très haute pureté.

L'électrolyse de l'eau est une des filières étudiées au CEA. La technologie la plus répandue est l'électrolyse dite alcaline, produisant 4 % du dihydrogène consommé dans le monde.

C'est-à-dire qu'elle produit de l'énergie thermique.



Etude sur la production d'hydrogène par photoélectrolyse de l'eau.

Elle a plus de cent ans d'existence et est mûre industriellement, avec quelques installations de plusieurs mégawatts en service. Elle utilise une solution d'hydroxyde de potassium comme électrolyte et est réalisée en phase liquide à 80 °C. Son inconvénient majeur est d'utiliser l'électricité comme source d'énergie, avec une incidence sur son rendement énergétique global (30-35 %) plus faible que pour la production de dihydrogène par vaporemformage.

Une autre alternative est l'électrolyse à haute température (700 ° à 900 °C). De telles températures sont obtenues par des centrales solaires, la géothermie ou des réacteurs nucléaires, permettant d'envisager une production à grande échelle compétitive. Une partie de l'énergie électrique nécessaire est alors remplacée par l'énergie thermique.

Au CEA, l'électrolyse de vapeur d'eau à haute température (EVHT) est à l'étude ; plusieurs verrous sont encore à lever. En termes de matériaux dans un premier temps, aussi bien pour les interconnecteurs que pour les cellules. Outre la garantie d'une bonne conductivité électrique, les interconnecteurs doivent être résistants à l'oxydation à des températures élevées et ne pas perturber le fon-

ctionnement des cellules électrochimiques. Ces dernières doivent être étanches aux gaz, assurer une bonne conductivité (ionique pour l'électrolyte et électronique – voire mixte ionique /électronique pour les électrodes), leurs matériaux doivent être stables en milieux oxydant et réducteur. Enfin, l'ensemble de ces matériaux doivent demeurer intègres chimiquement et mécaniquement tout au long de leur vie, et résister aux cyclages thermiques associés aux phases démarrage/arrêt.

#### • La décomposition de l'eau par cycle thermochimique

L'utilisation de substances chimiques permet, par une série de réactions en cycle fermé, de décomposer l'eau pour produire du dihydrogène et du dioxygène. Elle peut mettre en œuvre :

- l'acide sulfurique qui produit du dioxygène et du SO<sub>2</sub>, et l'acide iodhydrique qui produit du dihydrogène et de l'iode.

L'iode et le SO<sub>2</sub> réagissent à basse température en présence d'eau pour reformer les deux acides, c'est la réaction de Bunsen.

- sa variante n'utilisant que de l'acide sulfurique,

- l'oxyde de calcium (CaO) et le dibrome (Br<sub>2</sub>) produisant de l'acide bromhydrique. Cela consiste à réduire l'eau par un bromure et à dégager du dihydrogène.

Les cycles thermochimiques pour la production de dihydrogène sont étudiés depuis 1960. Ils présentent l'avantage de diminuer la température nécessaire à la dissociation de l'eau tout en assurant une libération de dioxygène et de dihydrogène en des lieux différents. Leur faisabilité a été évaluée en laboratoire, en vue d'une industrialisation.

#### • La production de dihydrogène par les micro-algues

Certains organismes transforment l'énergie lumineuse en énergie chimique grâce au processus de photosynthèse, ils sont « photosynthétiques ». Ainsi, certaines algues vertes et cyanobactéries produisent du dihydrogène à partir de l'énergie solaire, en utilisant l'eau comme donneur d'électrons et de protons.

Cette production et la biophotolyse de l'eau s'accompagnent d'un dégagement de dioxygène, auquel l'hydrogénase, enzyme responsable de la production de dihydrogène, est extrêmement sensible ; elle cesse alors toute action.

Une première voie d'étude consiste à alterner les phases aérobies de constitution de biomasse et des phases anaérobies de production de dihydrogène. Pour cela, il faut approfondir et contrôler le métabolisme de ces micro-organismes.

Pour la seconde, des chercheurs ont démontré que la modification par génie génétique d'une hydrogénase bactérienne permettrait de diminuer considérablement sa sensibilité au dioxygène. Cette utilisation dans des procédés de production industrielle pourrait être envisagée grâce à la modification d'enzymes d'organismes photosynthétiques et si les performances en termes de production de dihydrogène sont améliorées.

Qualification des composants d'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT) destinés à produire de l'hydrogène.

Cultures en photobioréacteur de la plate-forme biotechnologique HélioBiotec, pour étudier les mécanismes biologiques de micro-algues et cyanobactéries ayant la capacité de produire naturellement des molécules à forte teneur énergétique.

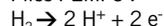


## LA PILE À COMBUSTIBLE

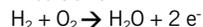
## ANODE

Le dihydrogène, provenant d'un réservoir, subit la réaction d'oxydation suivante :

Piles PEMFC :



Piles SOFC :



## ELECTROLYTE

La fonction de l'électrolyte est, ici, de séparer le dihydrogène du dioxygène, d'être un bon isolant d'électrons et de permettre la migration d'ions entre les deux électrodes (ions  $\text{H}^+$  pour les PEMFC, ions  $\text{O}^{2-}$  pour les SOFC). Les recherches portent sur la diminution des coûts de fabrication, la résistance des matériaux à des températures élevées, la limitation des phénomènes de corrosion, l'augmentation du rendement des piles, la diminution de la température de fonctionnement des SOFC et l'augmentation de celle des PEMFC.

Ainsi, des modifications chimiques sont étudiées pour tester de nouvelles structures, garantir leur stabilité et leur durée de vie.

Pour les piles SOFC, l'électrolyte est une céramique solide, le plus souvent à base d'oxyde de zirconium dopé avec de l'oxyde d'yttrium. Il fonctionne à haute température (> 800 °C).

Pour les piles PEMFC, l'électrolyte est une membrane épaisse de quelques micromètres constituée de polymère perfluoré (structure organique où tous les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de fluor). Il fonctionne efficacement à basse température (< 100 °C).

## EXEMPLE D'UNE PEMFC

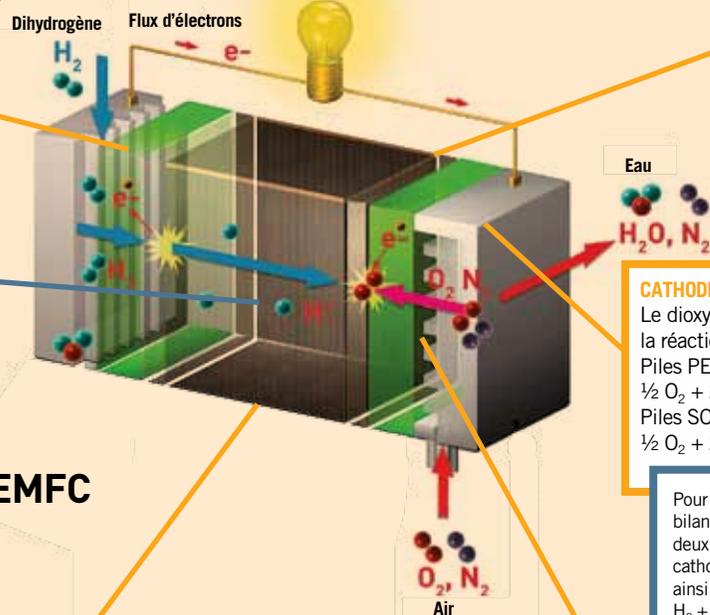
## ENSEMBLE ELECTRODES-MEMBRANE

Le cœur de pile est formé de l'assemblage de deux électrodes et d'une membrane échangeuse de protons. Les électrodes sont constituées de deux couches :

- Une couche active composée de catalyseur et d'électrolyte, lieu où se produisent les réactions,
- Une couche de diffusion, obtenue par dépôt de carbone et de polymère. Elle est la composante de liaison entre les distributeurs de gaz que sont les plaques bipolaires.

Leur élaboration est actuellement semi-automatisée, elle est associée à des moyens de caractérisation tels que les bancs de tests, les analyses électrochimiques, la modélisation.

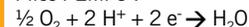
PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cells  
SOFC : Solid Oxid Fuel Cells



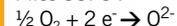
## CATHODE

Le dioxygène provenant de l'air subit la réaction de réduction suivante :

Piles PEMFC :



Piles SOFC :



Pour les deux types de pile, le bilan global est le transfert de deux électrons de l'anode à la cathode via le circuit extérieur ainsi que la réaction  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

## PLAQUE DISTRIBUTRICE ou plaque bipolaire

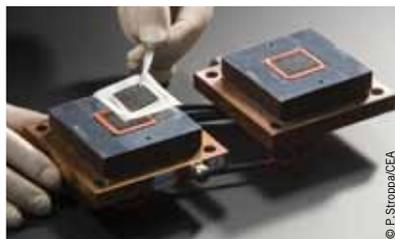
Matériau d'interconnexion, elle constitue l'interface entre le système et le cœur de la cellule électrochimique. La plaque bipolaire sert à distribuer les gaz (dihydrogène, dioxygène ou air) et à collecter le courant électrique. Pour répondre aux exigences aussi bien de conductivité électrique et thermique que d'imperméabilité aux gaz, le graphite est couramment utilisé. Des composites organiques moulés, comme les fibres ou le carbone, sont également de bons conducteurs d'électricité. De fins canaux sont usinés à la surface des plaques pour le transport des gaz et l'évacuation de l'eau formée.

## CATALYSEUR

Il est parfois utilisé pour accélérer ou activer certaines réactions. Ces substances chimiques jouent un rôle important dans les piles à combustible car elles limitent l'adsorption du monoxyde de carbone et favorisent son oxydation en libérant les sites actifs nécessaires à celle du dihydrogène.

Jusqu'à présent, on utilisait le platine, métal noble et onéreux. D'autres pistes sont à l'étude pour diminuer sa teneur ou s'en affranchir sans réduire ni dégrader les performances des piles : on envisage des catalyseurs formés de nanoparticules fonctionnalisées (combinant deux fonctions : catalyse et conduction ionique) ou des catalyseurs enzymatiques. Les enzymes ayant la faculté de corroder les métaux, l'ajout d'enzymes spécifiques permettrait de reproduire la biocorrosion de façon contrôlée, en augmentant les vitesses de réaction se produisant à l'anode et à la cathode.

Des chercheurs ont combiné nanosciences et chimie bio-inspirée afin d'élaborer, pour la première fois, un matériau capable de catalyser, sans platine, aussi bien la production de dihydrogène que son utilisation dans les piles à combustible. Par ailleurs, les SOFC intègrent des catalyseurs non nobles tels que le nickel dans l'une des électrodes en composite céramique/métal.



Différents types de piles à combustible

En haut à droite et à gauche, PEMFC.

En bas à droite, micropiles à combustible.

En bas à gauche, SOFC.



## LES PILES À COMBUSTIBLE

Bien que relevant de deux technologies : les piles à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC (pour Proton Exchange Membrane Fuel Cells) et les piles à combustibles à oxyde solide SOFC (pour Solid Oxyd Fuel Cells), chacune de ces piles convertit l'énergie chimique stockée dans le vecteur « hydrogène » en énergie électrique par un processus électrochimique.

Elles n'ont pas les mêmes applications : les PEMFC ont des utilisations portables et stationnaires ou dans les transports, tandis que les SOFC ont un usage stationnaire, notamment pour les fortes puissances.

Comme dans les piles conventionnelles, on utilise un oxydant (ici le dioxygène) et un réducteur (ici le dihydrogène) séparés par un électrolyte. Ces deux réactifs sont appor-

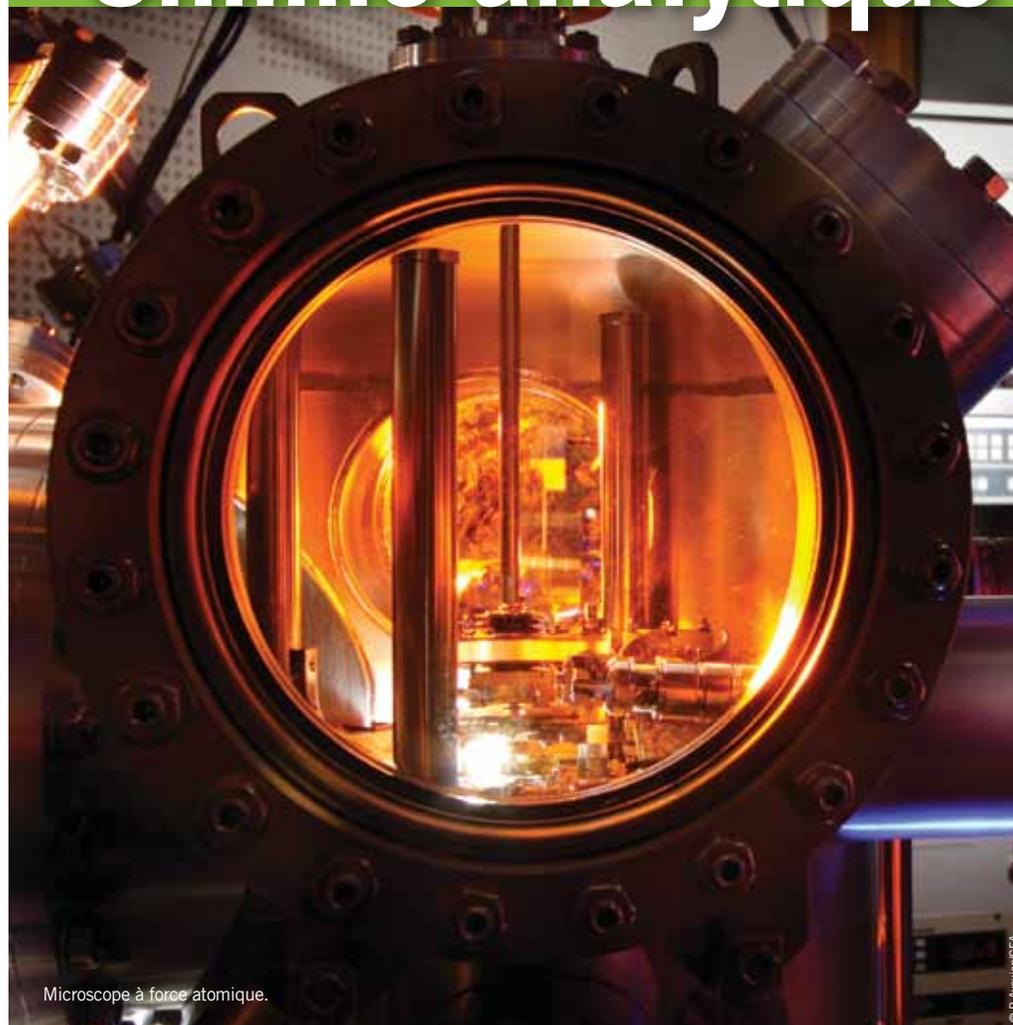
tés en continu dans la pile, contrairement aux piles usuelles, où ils sont consommés. Les produits des réactions sont l'énergie électrique et l'eau.

Pour augmenter les performances et réduire le coût de ces piles, la R&D porte essentiellement sur de nouveaux électrolytes (membranes polymères), les cœurs de pile (l'ensemble électrodes-membrane) et de nouveaux catalyseurs.

La tendance actuelle étant à la miniaturisation, la stratégie tend vers les mini et micropiles, afin de répondre plus largement au marché des téléphones et ordinateurs portables par exemple, et réduire les coûts des composés. Les nanomatériaux sont alors intéressants, puisqu'ils permettent de disposer des mêmes propriétés chimiques sur un faible volume, voire de les améliorer.

LA CHIMIE ANALYTIQUE, C'EST L'IDENTIFICATION ET LA CARACTÉRISATION DES PRODUITS CONNUS OU INCONNUS.

# Chimie analytique



Microscope à force atomique.

La chimie analytique est présente dans tous les domaines, même les plus inattendus comme en témoigne son utilisation par la police scientifique pour déterminer la nature d'une trace, l'origine géographique d'une terre ou la composition d'une peinture !

Avant d'analyser un composé, un échantillon est prélevé pour connaître l'identité de ses constituants ou en déterminer les teneurs. Les différents constituants du mélange sont séparés. Les chercheurs utilisent surtout des méthodes physiques, mais aussi chimiques comme le broyage, le tamisage, la distillation, la cristallisation, la filtration, la centrifugation etc. La chromatographie et les méthodes analogues (telles les électrophorèses) sont des techniques de séparation des éléments chimiques extrêmement puissantes et souvent utilisées.

Les analyses peuvent être qualitatives ou quantitatives, menées selon des méthodes classiques ou instrumentales. Elles sont, en général, destructives.

Les techniques d'analyse classique utilisent des réactions quantitatives en phase aqueuse ou des mesures de volume en phase gazeuse. Les outils utilisés sont simples comme la verrerie jaugée (pipettes, fioles...), balances analytiques, pH-mètres...

Les techniques d'analyse instrumentale, dont les différentes spectrométries, utilisent des



Ce parc analytique est composé d'outils dédiés à la séparation (chromatographie, électrophorèse capillaire), la caractérisation (spectrométrie de masse organique haute résolution, spectroscopie infrarouge et UV-VIS) et la spéciation (spectroscopie UV, spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps,  $\mu$ -calorimétrie).

appareillages qui permettent les déterminations en se basant sur des propriétés physiques. Ces analyses sont exécutées soit sur l'échantillon tel quel (elles sont alors non-destructives), soit sur des solides ou des solutions préparés à partir de l'échantillon. Par exemple, les phénomènes de corrosion généralisée sont étudiés grâce aux méthodes de microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à transmission, spectrométrie de photoélectrons X, électrochimie... (cf. page 28).

Dans le nucléaire, la chimie analytique intervient dans tous les domaines en contribuant aux recherches menées pour l'élaboration des

matières nucléaires et de la transformation des combustibles usés. Il s'agit par exemple de développer des méthodes d'analyse permettant d'optimiser les performances des procédés, de mettre au point les instruments nécessaires en les adaptant au milieu nucléaire, d'effectuer des analyses chimiques pour en apprendre davantage sur le comportement des radioéléments. La chimie nucléaire met en œuvre des éléments très radioactifs, nécessitant de travailler dans des environnements spécifiques (cellules blindées et boîtes-à-gants) et avec de très petites quantités.

Boîte-à-gants dans laquelle est étudiée la réactivité de l'uranium.





Mise en place d'un échantillon pour analyse par chromatographie ionique des anions et des cations dans les effluents radioactifs.

## DIFFÉRENTES TECHNIQUES D'ANALYSE

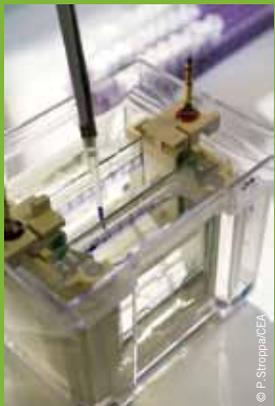
### CHROMATOGRAPHIE

La chromatographie est utilisée pour identifier ou doser les composés chimiques d'un mélange et déterminer leur concentration. La technique consiste à laisser percoler une solution de la substance étudiée dans une colonne d'adsorbants ; les composants, progressant chacun à des vitesses différentes, se répartissent en zones distinctes qu'il suffit de fractionner pour analyse.

### ÉLECTROPHORÈSE

L'électrophorèse est – avec la chromatographie – la technique principale utilisée en biologie, biochimie ou biologie moléculaire pour la séparation et la caractérisation des molécules, des protéines ou des acides nucléiques. La séparation des particules se fait en fonction de leur charge électrique et, pour des charges identiques, en fonction de leur taille. Ces deux éléments

déterminent les différentes vitesses de migration des molécules sous l'effet d'un champ électrique. Elles vont donc se séparer les unes des autres.



Dépôt des échantillons.

### SPECTROMÉTRIE



Spectromètre de masse haute température de type quadrupolaire.

Pour déterminer la composition d'un échantillon, les chercheurs disposent de deux catégories de méthodes d'analyse spectrale : la spectrométrie des rayonnements et la spectrométrie de masse.

La **spectrométrie de rayonnements** analyse l'interaction de la matière avec la lumière (IR, visible, UV). Chaque substance présentant un spectre d'absorption caractéristique, il suffit de détecter ce spectre pour avoir la preuve de la présence de l'atome ou de la molécule recherchée.

Un **spectromètre de masse** comprend un système d'introduction des échantillons, une source d'ionisation, un analyseur de masse qui sépare les ions en fonction de leur rapport masse sur charge et, enfin, un ou plusieurs détecteurs.

### MICROSCOPIE

Mis à part les microscopes conventionnels, trois grands types de microscopes ont été développés au XX<sup>e</sup> siècle et sont utilisés au CEA : les microscopes électroniques à transmission (à partir de 1930), les microscopes électroniques à balayage (à partir de 1965) et les microscopes électroniques à sonde, en champ proche ou tomographique (depuis 1985).

#### • Microscopie électronique à transmission (MET)

Un faisceau d'électrons « éclaire » un échantillon très mince et le traverse. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon et une série de « lentilles magnétiques » forme ensuite une image sur le détecteur. Cette image peut ensuite être interprétée. Le pouvoir séparateur est de l'ordre de 0,1 nm.

#### • Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un faisceau d'électrons est focalisé successivement sur différents points de l'échantillon qui doit préalablement subir une préparation particulière le rendant conducteur de l'électricité (dépôt d'une fine couche d'or par exemple). Plusieurs détecteurs récoltent les électrons réémis de différentes façons par l'échantillon et une image restituant l'impression du relief est enfin produite. Selon le détecteur, le pouvoir séparateur va de 10 nm à un peu moins de 1 nm.

#### • Microscopie en champ proche

Une sonde ayant la forme d'une pointe très fine balaye ligne par ligne un échantillon dont la surface est plane et présente des irrégularités à l'échelle atomique. On mesure alors son interaction avec les atomes de l'échantillon. Deux types de microscopes existent. Dans un microscope à effet tunnel, un faible courant passe par effet tunnel entre la sonde et l'échantillon. On pilote le positionnement de la sonde de façon à ce

que ce courant soit constant ; cela permet de suivre le relief de l'échantillon à l'échelle atomique. Dans un microscope à force atomique, la pointe est montée sur un « microlevier » et elle change d'orientation selon qu'elle est plus ou moins attirée par la surface de l'échantillon. On note ces déplacements pour reconstituer l'allure de la surface. La précision est de l'ordre de 9 nm.

Le MET TITAN, holographique et analytique, permet une caractérisation des matériaux pour les nanotechnologies et les nanosciences.



Ce MEB, équipé d'une pointe à émission de champ, permet de visualiser la surface des échantillons avec une résolution d'un nanomètre.

#### • Microscopes à sonde atomique tomographique

L'échantillon est lui-même une pointe qui est le siège d'un fort champ électrique. Ses atomes sont alors arrachés un à un et on détermine pour chacun d'eux leur nature chimique (par spectrométrie de masse) et leur position de départ. Après avoir totalement évaporé l'échantillon (ou seulement sa surface), on peut reconstituer sa structure interne (la disposition initiale de tous ses atomes) et produire une image tridimensionnelle.

### ÉLECTROCHIMIE

L'électrochimie s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité et décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. Elle comprend l'électrolyse, la corrosion, l'électrodéposition... De plus, elle s'intéresse à des systèmes hétérogènes comportant aux deux extrémités des matériaux conducteurs électroniques (métal, carbone...) et, entre ces deux conducteurs, au moins un matériau conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu...).

Etude électrochimique de la corrosion en cellules de verre. Ces dispositifs permettent de suivre l'évolution des différentes grandeurs comme le potentiel d'un matériau dans un milieu, le pH du milieu, le courant de corrosion.



DANS TOUTES LES BRANCHES DE L'INDUSTRIE, LA CHIMIE SE DOIT DE CONTRÔLER SON IMPACT SUR L'HOMME ET LA NATURE.

# Chimie pour l'environnement



Étude de la toxicologie de l'uranium et de nanoparticules sur le colza.

© F. Rinaudo/CEA

## REACH

REACH est le règlement européen sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1<sup>er</sup> juin 2007.

Les principaux objectifs sont d'assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement contre les risques que peuvent poser les produits chimiques, la promotion de méthodes d'essai alternatives, la libre circulation des substances au sein du marché intérieur et de renforcer la compétitivité et l'innovation.

Ce règlement fait porter à l'industrie la responsabilité d'évaluer et de gérer les risques posés par les produits chimiques et de fournir des informations de sécurité adéquates à leurs utilisateurs. En parallèle, l'Union européenne peut prendre des mesures supplémentaires concernant des substances extrêmement dangereuses, quand une action complémentaire au niveau européen se révèle nécessaire.

## TOXICOLOGIE NUCLÉAIRE

Connaître les mécanismes de migration et d'accumulation des radionucléides dans la biosphère, de l'environnement à l'Homme, est essentiel pour déterminer l'impact des activités nucléaires. Cette approche implique une excellente maîtrise de la chimie des radioéléments dans les systèmes biologiques, notamment des équilibres et de la réactivité avec les bio-molécules, qui va contrôler leurs mobilités et leurs distributions. Les progrès considérables de la chimie analytique et de la biologie ont permis des avancées majeures dans le domaine de la toxicologie nucléaire, renforçant les options mises en œuvre pour la gestion des activités actuelles (déchets industriels, hospitaliers et de recherche, maintenance des installations) et futures (démantèlement, nouveaux procédés envisagés pour les réacteurs de 4<sup>e</sup> génération). On notera également que les applications du nucléaire utilisent de nombreuses molécules chimiques (pour les procédés d'extraction, de séparation) et de nouveaux matériaux dont il faut maîtriser l'impact, dans l'esprit de la directive européenne REACH.

L'implication du CEA dans ce domaine remonte à 2001 avec la création de son programme inter-organismes de toxicologie nucléaire environnementale. Aujourd'hui focalisé sur quelques radio-éléments clés (césium, iode, cobalt, uranium et transuraniens, tritium), il prend aussi en compte, depuis 2009, les nanoparticules et quelques molécules du cycle du combustible.



© P. Dumas/CEA

## “Dès la conception, le recyclage des accumulateurs usagés et la valorisation des composants sont pris en compte.”

La collaboration étroite entre chimistes et biologistes est particulièrement fructueuse dans les applications environnementales. Par exemple, certaines bactéries isolées dans d'anciennes mines d'uranium sont capables de l'accumuler en formant des composés insolubles de phosphate d'uranyle ou en le réduisant. On peut aussi utiliser les connaissances acquises sur la réactivité de certaines protéines pour concevoir des biodétecteurs très spécifiques. La maîtrise des mécanismes de transport membranaire des radionucléides et de **chélation** dans les plantes ou les micro-algues permettent d'imaginer des solutions innovantes pour la bio-dépollution. On envisage aussi l'usage de catalyseurs enzymatiques nouveaux issus de l'analyse métagénomique de la biodiversité. Ces études font largement appel à toutes les facettes de la chimie (radiochimie, chimie bio-organique, physico-chimie analytique, modélisation moléculaire, biochimie, etc.).

Phénomène de liaison entre une molécule organique et un atome métallique par au moins deux liaisons chimiques.

### VALORISATION DES COMPOSANTS

La gestion des déchets, des rebuts de production et le recyclage des composants développés sont étudiés dès le lancement des programmes sur les nouvelles technologies de l'énergie. Prenons l'exemple des batteries : depuis dix ans se développent des batteries lithium-ion qui doivent combiner performances améliorées et faible coût de production. Des matériaux tels que le  $\text{LiFePO}_4$  sont en passe de relever ce challenge et peuvent donc être transférés à l'échelle industrielle pour les véhicules électriques. Dans cette perspective, le recyclage des accumulateurs usagés doit être pris en compte. Il faut envisager la mise en sécurité de la batterie et le recyclage proprement dit des accumulateurs : la récupération des collecteurs de courant en cuivre et en aluminium, du liant fluoré des électrodes et de l'électrolyte. Le procédé de séparation chimique hydrométallurgique mis en œuvre valorise le lithium, ce qui n'était pas le cas précédemment. Les matériaux actifs issus du recyclage sont remis dans le cycle de fabrication, favorisant ainsi le développement d'une économie circulaire en limitant les impacts environnementaux et en réduisant les besoins d'approvisionnement en matières premières vierges.



Lixiviation de composants de batterie Li-ion.



Catalyseurs spécifiques à des procédés chimiques respectueux de l'environnement.

## CHIMIE VERTE

La chimie est omniprésente dans le quotidien, avec 85 000 produits chimiques principaux (fabriqués à partir de 20 produits chimiques de base eux-mêmes issus de 10 matières premières, majoritairement fossiles comme le pétrole).

La production massive de ceux-ci participe à notre subsistance, à la santé et au confort. Mais la chimie n'est pas sans effet sur l'être humain et l'environnement. Aussi, dès le début du XXI<sup>e</sup> siècle, recherche et enseignement se sont clairement orientés vers le développement durable. Née aux Etats-Unis à la fin des années 90, suite à la publication de l'ouvrage de Paul Anastas et John Warner « *Green chemistry : Theory and practice* », cette révolution a pour nom « chimie verte » et doit concilier deux enjeux : produire beaucoup plus de nourriture, de médicaments, d'eau potable et d'énergie, en consommant beaucoup moins et en protégeant l'environnement. Elle a pour but de concevoir des produits et procédés chimiques permettant de réduire, voire d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

Ces nouveaux procédés suivent quatre concepts : utiliser au maximum les matières premières, employer des solvants non-toxiques, rentabiliser au mieux l'énergie, produire des quantités minimales de déchets et sous des formes adaptées (solide, liquide ou gazeuse). Ces concepts résument 12 principes fondateurs (cf. encadré). Depuis une quinzaine d'années, ces principes sont discutés et remis en cause, mais ils sont toujours là. En effet, ils ne portent pas uniquement sur une opération de synthèse ou de transformation chimique, mais sur la globalité du processus, depuis l'utilisation des matières premières jusqu'à la production de déchets. Ils permettent de maîtriser toute la chaîne, de l'expérimentation à la modélisation, de façon simultanée.

La chimie verte fait partie des solutions à développer pour rendre le monde durable et elle sera forcément présente pour répondre aux grands enjeux du futur.

## LES 12 PRINCIPES FONDATEURS

- Prévenir la pollution à la source
- Économiser la matière première
- Travailler dans des conditions plus sûres
- Concevoir des produits chimiques moins toxiques
- Utiliser des solvants non-toxiques
- Économiser l'énergie
- Utiliser des ressources renouvelables
- Réduire l'utilisation de molécules intermédiaires
- Préférer des procédés catalytiques aux classiques
- Concevoir un produit chimique en vue de sa dégradation finale
- Analyser en temps réel les produits et leur impact dans l'environnement
- Développer une chimie plus sûre

“Recherche et enseignement se sont orientés vers le développement durable.”

## EXEMPLE DU CO<sub>2</sub> SUPERCRITIQUE ET DE QUELQUES UNES DE SES APPLICATIONS

Un fluide est dit supercritique lorsque sa pression et sa température sont simultanément supérieures à leurs valeurs au point critique, telles que la transition liquide-gaz n'est plus possible. Il présente alors des propriétés physico-chimiques uniques, intermédiaires entre les liquides et les gaz, intéressantes pour la mise en œuvre de procédés chimiques.

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est le solvant le plus utilisé dans les procédés supercritiques, car il présente plusieurs avantages : point critique modéré (73 bars, 31 °C), abondance, absence de toxicité, ininflammable.

L'extraction de molécules d'un solide par un fluide supercritique est utilisée en agro-alimentaire, par exemple pour la décaféination (environ 50 000 tonnes de café par an) et la production de principes amérisants pour la bière (quelques 30 000 tonnes de houblon traités par an).

Le procédé d'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique a aussi permis d'éradiquer le « goût de bouchon » dû à la présence de composés organiques connus, les chloroanisoles.

Autre exemple, l'élaboration de particules médicamenteuses, car le procédé améliore la solubilité dans l'eau des principes actifs pharmaceutiques.

